

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL NICLAUSE

INGÉNIEUR E. S. I. C.

CHEF DE TRAVAUX A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

~~Deuxième~~ Première thèse

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE DÉCOMPOSITION
DES ALDÉHYDES ACÉTIQUE ET PROPIONIQUE GAZEUX

~~Première~~ Deuxième thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION LENTE
ENTRE L'OXYGÈNE ET UNE SUBSTANCE ORGANIQUE GAZEUSE.
L'EXEMPLE DE L'ACÉTALDÉHYDE

soutenues le 26 mai 1953, devant la commission d'examen

Jury	{	MM. R. DE MALLEMANN	}	Président.
		M. LETORT.....		Examineurs.
		M. DODE.....		
		P. LAFFITTE.....		

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. IX, n° 7, p. 327 et n° 8, p. 419 (1954).

PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555804_0010

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL NICLAUSE

INGÉNIEUR E. S. I. C.

CHEF DE TRAVAUX A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Première thèse

CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE DÉCOMPOSITION
DES ALDÉHYDES ACÉTIQUE ET PROPIONIQUE GAZEUX

Deuxième thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION LENTE
ENTRE L'OXYGÈNE ET UNE SUBSTANCE ORGANIQUE GAZEUSE.
L'EXEMPLE DE L'ACÉTALDÉHYDE

soutenues le 26 mai 1953, devant la commission d'examen

<i>Jury</i>	{	MM. R. DE MALLEMANN	<i>Président.</i>
		M. LETORT.....	{ <i>Examineurs.</i>
		M. DODE.....	
		P. LAFFITTE.....	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. IX, n° 7, p. 327 et n° 8, p. 419 (1954).

PARIS

UNIVERSITÉ DE NANCY. FACULTÉ DES SCIENCES

<i>Doyen</i>	M. URION
<i>Assesseur</i>	M. REMY
<i>Doyens honoraires</i>	MM. HUSSON, CORNUBERT.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. DARMOIS (E.), GUTTON, CROZE, DARMOIS (G.), RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, BOUIN, LERAY, HUSSON, MAUDUIT, DONZELOT, JOLY, COURTOT, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE.

MAITRES DE CONFÉRENCES HONORAIRES :

MM. DELATOUR, RAUX, LIENHART

PROFESSEURS :

MM. CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
URION	Chimie biologique.
DELSARTE	Analyse supérieure.
REMY	Zoologie.
ROUBAULT	Géologie.
LETORT	Chimie minérale.
DIEUDONNÉ	Mécanique rationnelle.
GUÉRIN	Chimie industrielle.
GAUTHIER	Mathématiques appliquées.
DODE	Chimie physique et Electrochimie.
VEILLET	Biologie animale.
ÉCHEVIN	Botanique.
WAHL	Chimie organique et industrielle.
BARRIOL	Chimie théorique.
GODEMENT	Calcul différentiel et intégral.
GOUDET	Électrotechnique.
OLMER	Physique appliquée.
BIZETTE	Physique.



MAITRES DE CONFÉRENCES :

MM. LEGRAS	Mathématiques.	MM. FAIVRE	Physique de l'état métallique.
DUBOIS	Chimie.	GIBERT	Physico-chimie industrielle.
GUILLIEN	Physique.	BOLFA	Minéralogie.
AUBRY	Chimie.	FRUHLING ..	Radiotechnique.
WERNER	Botanique.	GAYET	Physiologie.
BESSON	Chimie minérale.	MILLOT	Géochimie.
CHAPELLE	Physique.	COMOLET	Mécanique physique.
DAVID	Chimie biologique.	AVIAS	Géologie de la Lorraine.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

CINÉTIQUE ET MÉCANISME
DE DÉCOMPOSITION DES ALDÉHYDES
ACÉTIQUE ET PROPIONIQUE GAZEUX

A LA MÉMOIRE DE MON CAMARADE DE PROMOTION

JEAN BARBIER

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR M. LETORT

DIRECTEUR LE L' E. N. S. I. C.

Hommage de respectueuse gratitude.

A M. P. GOLDFINGER

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

Hommage d'affectueuse reconnaissance.

A MM. LES PROFESSEURS

R. DE MALLEMANN, M. DODE, J. BARRIOL ET P. LAFFITTE

Hommage respectueux.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.....	13
SOMMAIRE.....	15
INTRODUCTION.....	17

PREMIÈRE PARTIE.

MÉCANISME ET VITESSE D'UNE DÉCOMPOSITION EN CHAINES A L'INSTANT INITIAL

CHAPITRE I. — Mécanisme de décomposition en chaînes.....	23
CHAPITRE II. — Vitesse initiale de décomposition.....	25
CHAPITRE III. — Résumé des conséquences cinétiques du mécanisme proposé. Généralisation et applications.....	33

DEUXIÈME PARTIE.

RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION DE L'ACÉTALDÉHYDE GAZEUX

CHAPITRE I. — État du problème en 1946.....	41
CHAPITRE II. — Nouveaux résultats expérimentaux sur la pyrolyse (normale ou induite) de l'acétaldéhyde.....	49
CHAPITRE III. — Comparaison des diverses réactions de décomposition en chaînes de l'acétaldéhyde. Leur mécanisme à l'instant initial.....	53
ANNEXE.....	60
CONCLUSION.....	61

TROISIÈME PARTIE.

RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION DU PROPIONALDÉHYDE GAZEUX

CHAPITRE I. — État du problème en 1946.....	65
CHAPITRE II. — Nouveaux résultats expérimentaux sur la pyrolyse (normale ou induite) du propionaldéhyde à des températures inférieures à 770° K.....	66

CHAPITRE III. — Comparaison des diverses réactions de décomposition du propionaldéhyde entre 520 et 770° K. Leur mécanisme à l'instant initial.....	69
CHAPITRE IV. — Confirmation du mécanisme proposé : pyrolyse normale du propionaldéhyde à haute température ($T > 770^{\circ}$ K).....	76
ANNEXE.....	81
CONCLUSION	81

QUATRIÈME PARTIE.

MÉCANISME ET VITESSE D'UNE DÉCOMPOSITION EN CHAINES A UN INSTANT QUELCONQUE

Essai d'interprétation de l'effet retardateur d'un produit de réaction (CO) sur la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde.....	83
APPENDICES	93
CONCLUSIONS	97
RÉFÉRENCES	99

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de M. le professeur M. LETORT, Directeur de l'E. N. S. I. C. C'est la lecture de ses œuvres de Cinétique Chimique qui a déterminé en nous un goût particulier pour cette branche moderne de la Chimie physique. Nous sommes heureux d'assurer notre Maître de notre attachement très sincère et de notre reconnaissance la plus vive pour l'intérêt constant qu'il nous a porté avec tant de bienveillance.

Au début de notre travail, nous avons eu de fréquents entretiens avec M. P. GOLDFINGER, alors Maître de Recherches à Nancy, qui nous a fait très largement profiter de son expérience ; nous le remercions bien vivement de ses conseils éclairés, qui ont grandement facilité nos premières recherches.

Nous sommes très reconnaissants à MM. les professeurs R. DE MALLEMANN, M. DODE, J. BARRIOL et P. LAFFITTE d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury d'examen.

Nous adressons un fidèle souvenir à la sympathique équipe du laboratoire, particulièrement à nos amis X. DUVAL, Chef de Travaux, P. LE GOFF, Assistant, et A. BOYER, Ingénieur-Docteur, dont nous ne saurions oublier le concours bienveillant.

Merci enfin au personnel de l'École pour l'aide matérielle qu'il nous a apportée.

SOMMAIRE

On établit les relations générales entre le mécanisme et la vitesse initiale de décomposition en chaînes d'une substance organique en phase gazeuse.

A la lumière de ces relations théoriques et en tenant compte de tous les résultats expérimentaux connus (y compris ceux acquis récemment dans ce laboratoire), on compare les divers modes de décomposition en chaînes des aldéhydes acétique et propionique gazeux (photolyse, pyrolyses induites et pyrolyse normale).

Cette comparaison met en évidence un parallélisme très net entre les réactions de décomposition de l'acétaldéhyde et les réactions correspondantes du propionaldéhyde et elle amène l'auteur à conclure qu'à l'instant initial, toutes ces réactions relèvent essentiellement d'un même type de mécanisme, qui est précisé; seuls les processus d'initiation et de « transfert » sont fonctions du mode de décomposition homogène envisagé.

Mais, dans certaines conditions extrêmes, des processus secondaires apparaissent.

On examine enfin les influences éventuelles des produits finals sur le mécanisme et sur la vitesse d'une décomposition en chaînes, à un instant quelconque; on tente en particulier d'interpréter l'allure auto-retardée de la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde gazeux.

The general relations are established between mechanism and initial rate of homogeneous chain decomposition of a gaseous organic compound.

With the aid of these theoretical relations and taking into account all known experimental results (including those recently obtained in this laboratory), the various types of chain decomposition of gaseous acetaldehyde and propionaldehyde are compared (photolysis, induced pyrolysis and normal pyrolysis).

This comparison shows strong parallelism between the decomposition reactions of acetaldehyde and the corresponding reactions of propionaldehyde. The author arrives at the conclusion that, at the initial moment, all of these reactions are essentially derived from the same type of mechanism, which is described; only initiation and « transfer » processes depend upon the type of homogeneous decomposition considered.

However, secondary processes appear under special conditions.

The author finally considers the eventual influences of the end products on the mechanism and on the rate of a chain decomposition, at any time in the progress of reaction; an attempt is specially made to interpret the self retarded character of the normal pyrolysis of gaseous acetaldehyde.

INTRODUCTION

« L'élucidation du mécanisme des réactions chimiques constitue un des objectifs essentiels de la physico-chimie moderne. En effet, à côté des problèmes « statiques » dont la résolution est parvenue à un haut degré de perfectionnement, les problèmes « cinétiques » de la chimie présentent encore de grandes difficultés, même pour les réactions les plus simples. » (M. LETORT, 1937) ⁵⁰.

En dehors de son intérêt purement scientifique, l'étude de la vitesse et du mécanisme des réactions chimiques peut rendre de grands services à l'industrie, en permettant de prévoir la durée des réactions et de préciser les conditions optima d'une fabrication. Parce qu'elle introduit le facteur « temps », la cinétique chimique est appelée à jouer un rôle important en Génie Chimique ²².

Les réactions de décomposition homogène des substances organiques en phase gazeuse.

Parmi les différents types de réactions chimiques, celles de décomposition des substances organiques gazeuses ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux cinétiques. Il est vrai que ces réactions affirment leur importance de plusieurs points de vue :

a) du point de vue **scientifique**, dans l'étude très générale du mécanisme des réactions chimiques, la décomposition, en phase gazeuse, d'un corps semble être, a priori, le type le plus simple de réaction ;

b) du point de vue **industriel**, les réactions de décomposition en phase gazeuse ont acquis une importance considérable dans la valorisation des hydrocarbures naturels par cracking ^{20a, 21} ; elles prennent en outre place, en tant que réactions « secondaires », dans la pyrolyse des charbons ^{20b}, puisque cette technique donne naissance à des substances organiques gazeuses, susceptibles, aux températures de carbonisation, de se décomposer à leur tour ;

c) enfin, le problème de la décomposition des substances organiques gazeuses est en connexion étroite avec celui de l'**oxydation thermique** de ces corps : en effet, cette dernière réaction est fréquemment accompagnée d'une pyrolyse induite de la substance organique ²⁸.

*
* *

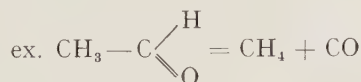
Les travaux sur le mécanisme des réactions de décomposition des substances organiques gazeuses ont été discutés dans de nombreuses monographies et revues d'ensemble ^{1 à 19}, auxquelles nous renvoyons le lecteur.

Nous nous bornerons ici à donner un bref aperçu de l'état général dans lequel se trouvait le problème au début de 1946, époque vers laquelle nous avons entrepris le présent travail (*).

I. Pyrolyse normale.

Par pyrolyse normale d'une substance, on entend la réaction de décomposition **thermique** de la substance à l'état **pur**. C'est vers 1925, sous l'impulsion d'HINSHELWOOD ¹, que les recherches sur les pyrolyses normales ont pris une orientation physico-chimique. Depuis cette date, on a étudié, du point de vue cinétique, la pyrolyse, en phase gazeuse, d'un grand nombre de molécules organiques : hydrocarbures, aldéhydes, cétones, éthers-oxydes....

a) Vers 1925, HINSHELWOOD ¹ considérait que le passage, par pyrolyse, de la substance initiale aux produits finals s'opérait par un **processus moléculaire**, c'est-à-dire, que la molécule initiale activée donnait directement naissance à des molécules stables, par rupture et formation simultanée d'un certain nombre de liaisons :



(*) Au début des 2^e et 3^e parties, nous ferons une mise au point plus détaillée de l'état du problème en 1946, dans le cas particulier des aldéhydes acétique et propionique, qui retiendront tout spécialement notre attention dans ce mémoire.

b) Mais, en 1931, RICE ²³ a émis l'opinion que la pyrolyse homogène de certains hydrocarbures implique un processus primaire de décomposition de la molécule en radicaux libres, susceptibles de propager la pyrolyse en chaînes de la substance de départ. RICE et HERZFELD ²⁴ ont développé cette théorie des pyrolyses dans leur article fondamental de 1934. Dès lors, ces auteurs, puis beaucoup d'autres, ont proposé des **mécanismes en chaînes par radicaux libres** pour interpréter la pyrolyse, en phase gazeuse, de nombreuses substances organiques.

Par ailleurs, diverses techniques (miroirs, induction de réactions, hydrogène para, spectrométrie de masse) ont permis de faire la preuve de l'existence de radicaux libres au cours de la pyrolyse d'un grand nombre de corps. Ces expériences constituent un argument sérieux en faveur de l'hypothèse d'une décomposition initiale de la molécule en radicaux libres. Mais il faut bien remarquer qu'à elles seules, elles ne suffisent pas à prouver qu'une telle pyrolyse relève d'un mécanisme en chaînes : elles prouvent seulement que la réaction implique un mécanisme par radicaux libres, qui peut être, soit en chaînes, soit par « stades ». Autrement dit, la formation de radicaux libres dans le processus primaire d'une pyrolyse est une condition nécessaire, mais non suffisante (*) pour l'apparition de chaînes (**) de réaction ¹².

c) Bien qu'elle soit admise par de nombreux auteurs, l'interprétation générale par des mécanismes par radicaux libres (en chaînes ou par « stades ») de la pyrolyse des substances organiques pures rencontre quelques difficultés apparentes, qui ont amené certains auteurs, en particulier HINSHELWOOD, à invoquer l'hypothèse d'un dualisme de mécanismes (mécanisme en chaînes et mécanisme moléculaire simultanés) et même à maintenir, dans certains cas particuliers du moins, une interprétation par un mécanisme moléculaire pur.

Le tableau schématique que nous venons de brosser montre que, malgré le nombre considérable de recherches effectuées, plusieurs opinions contradictoires s'affrontaient en 1946 dans l'interprétation du mécanisme de pyrolyse normale des substances organiques.

C'est ainsi que dans le cas particulier de l'acétaldéhyde, certains auteurs ^{9, 54} supposaient que la pyrolyse normale $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ a lieu en un seul processus **moléculaire**, alors que de nombreux autres (cf. par ex. ^{10, 50}) admettaient au contraire que cette réaction relève d'un mécanisme **en chaînes** par radicaux libres.

De même, la pyrolyse normale du propionaldéhyde était considérée par WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD ⁹⁹ comme une réaction **moléculaire**, alors que d'autres travaux laissaient au contraire soupçonner un mécanisme **en chaînes** par radicaux libres.

Enfin, comme l'a fait remarquer LETORT ⁵⁰ dès 1937 dans le cas particulier de la pyrolyse de CH_3CHO pur, on peut imaginer, pour une même pyrolyse normale, plusieurs mécanismes en chaînes compatibles avec l'ordre expérimental ; ceci explique que, fréquemment, une même pyrolyse ait été interprétée par des schémas cinétiques différents ; or bien souvent, aucune raison impérative ne milite en faveur de l'un plutôt que de l'autre.

2. Pyrolyse induite et photolyse.

Il a été fréquemment constaté que la pyrolyse de nombreuses substances organiques **M** gazeuses peut être **induite** (c'est-à-dire provoquée à une température où la décomposition de **M** pur serait extrêmement lente) en ajoutant une petite quantité d'une substance **C** (inducteur).

Une telle pyrolyse induite est nécessairement une réaction **en chaînes** et le nombre de molécules **M** dont la décomposition est induite en moyenne par molécule d'inducteur **C**, est proportionnel (***) à la longueur moyenne des chaînes.

(*) On le conçoit d'ailleurs aisément : en effet, si un processus de propagation de la chaîne nécessite une énergie d'activation relativement élevée, le processus en question n'aura lieu qu'avec une très faible probabilité et les radicaux se recombieront ou disparaîtront d'une autre manière avant d'avoir pu engager une chaîne ; dans un tel cas, on n'observera pas une réaction en chaînes, bien que des radicaux libres soient présents.

(**) Remarquons à ce propos que la notion de chaînes réactionnelles est beaucoup plus difficile à mettre en évidence dans une pyrolyse que dans une polymérisation ; dans ce dernier cas, en effet, les chaînes se matérialisent en quelque sorte et, à condition qu'il n'y ait pas de « transfert », la longueur de chaînes du polymère obtenu permet une évaluation de la longueur de chaînes cinétique.

(***) Le facteur de proportionnalité représente le nombre (au plus égal à 2) de chaînes initiées en moyenne par molécule d'inducteur consommée.

L'initiation des chaînes est alors due, soit au fait que l'inducteur C se décompose facilement en radicaux libres, soit à ce qu'il réagit facilement avec M en donnant des radicaux libres.

Il a de même été observé que la décomposition de nombreuses substances organiques gazeuses pouvait être réalisée à relativement basse température (où la pyrolyse est négligeable) grâce à une irradiation photochimique (**photolyse**) ; lorsque le rendement quantique est très supérieur à 1, la photolyse est nécessairement une réaction en chaînes, initiée par un processus photochimique donnant naissance à des radicaux libres.

Il est donc clair que les photolyses à rendement quantique élevé et les pyrolyses induites relèvent de mécanismes en chaînes par radicaux libres ; tous les auteurs sont d'accord sur ce point. Des schémas cinétiques détaillés ont été proposés pour interpréter ces réactions et, en particulier, pour rendre compte des ordres des vitesses initiales ; mais, comme pour les pyrolyses normales, plusieurs schémas sont généralement compatibles avec un ordre donné.

Objet du présent travail. Plan de l'exposé.

Le présent mémoire cherche à apporter une contribution à l'étude des mécanismes de décomposition homogène des substances organiques en phase gazeuse.

1. Du fait que dans une décomposition **en chaînes**, la correspondance entre l'ordre et le mécanisme n'est pas biunivoque, il nous a paru indispensable de consacrer une première partie à une **étude théorique** de ces réactions. Admettant des hypothèses de base très vraisemblables, nous dresserons un **catalogue** complet des schémas cinétiques susceptibles de représenter une décomposition en chaînes, donnant essentiellement naissance à deux substances gazeuses, en quantités équimoléculaires :



Dans cette étude, nous nous bornerons à examiner la réaction pendant ses tout premiers stades (vitesse initiale), qui, seuls, correspondent à un milieu quasiment pur (*). Nous établirons ensuite les **relations générales entre le mécanisme et la vitesse initiale** d'une décomposition en chaînes. Ceci nous permettra en particulier de préciser dans quelle mesure la connaissance de l'ordre initial d'une telle réaction permet d'en déterminer le mécanisme, suivant qu'il s'agit d'une photolyse, d'une pyrolyse induite ou d'une pyrolyse normale. Nous montrerons comment on peut espérer lever l'ambiguïté que laisse généralement subsister la seule considération de l'ordre.

2. Les deuxième et troisième parties du présent mémoire seront consacrées à l'étude des réactions de décomposition des aldéhydes acétique et propionique, que nous avons choisis comme exemples pour illustrer les mécanismes de décomposition des substances organiques en phase gazeuse.

Comme nous l'avons déjà dit, un certain nombre de questions restaient posées, en 1946, à propos des réactions de décomposition des substances organiques en général.

Si nous avons tout spécialement fixé notre attention sur la molécule CH_3CHO , c'est essentiellement parce que sa décomposition en phase gazeuse est l'une des réactions les plus étudiées cinétiquement (**), et ceci dans des conditions très variées, ce qui permet des recoupements fort utiles dans l'élucidation des mécanismes réactionnels.

Il nous a paru intéressant, par ailleurs, d'examiner, comparativement à l'acétaldéhyde, les différents modes de décomposition, en phase gazeuse, de son homologue supérieur : le propionaldéhyde.

L'examen de la littérature antérieure à 1946 et relative à la décomposition homogène des aldéhydes acétique et propionique gazeux, nous a suggéré de nouvelles expériences.

(*) Lorsque le produit initial a notablement réagi, le milieu est un mélange du produit initial et des produits finals ; or ces derniers peuvent éventuellement introduire dans le mécanisme des processus nouveaux et, par suite, influencer sur la cinétique de la réaction. Nous examinerons cette question (vitesse et mécanisme à un instant quelconque) dans la 4^e partie.

(**) Ce n'est pas là un effet du hasard. Ceci est essentiellement dû au fait que la décomposition de l'acétaldéhyde semblait offrir des conditions relativement simples pour l'étude du mécanisme d'une réaction chimique : les produits de décomposition sont peu nombreux ($\text{CO} + \text{CH}_4$) et stables aux températures envisagées. Malheureusement, l'extraordinaire sensibilité à des traces d'oxygène de la pyrolyse de CH_3CHO [effet découvert par LETORT ⁴⁷ en 1933] introduit une difficulté expérimentale initialement insoupçonnée.

Compte tenu de l'ensemble des résultats expérimentaux connus et à la lumière des considérations théoriques exposées dans la 1^{re} partie, nous chercherons à lever les difficultés subsistantes, à répondre aux questions posées et à préciser les mécanismes des réactions de décomposition de ces aldéhydes à l'instant initial.

3. Tandis que les 1^{re}, 2^e et 3^e parties n'ont trait qu'aux tout premiers stades réactionnels, nous examinerons dans la 4^e partie la vitesse d'une décomposition en chaînes à un instant quelconque, en tenant compte d'une influence éventuelle des produits finals sur le mécanisme et la vitesse de la réaction. Nous tenterons ainsi d'interpréter l'allure auto-retardée de la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde gazeux, phénomène observé pour la première fois par LETORT ⁵⁰.

PREMIÈRE PARTIE

MÉCANISME ET VITESSE D'UNE DÉCOMPOSITION EN CHAINES A L'INSTANT INITIAL

Le problème des relations entre le mécanisme (en chaînes) et la cinétique d'une pyrolyse normale, à l'instant initial, a déjà été examiné par nous dans deux mémoires, l'un en collaboration avec GOLDFINGER et LETORT (1948) ²⁵, le second avec BRIL, GOLDFINGER, LETORT et MATTYS (1950) ²⁶.

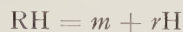
Récemment (septembre 1952), ELSKENS ²⁷, au laboratoire du Professeur HERBO, a discuté certains points de la systématique que nous avons établie.

A la lumière de ces trois travaux théoriques, nous chercherons dans cette 1^{re} partie, à faire une mise au point aussi succincte que possible des relations, à l'instant initial, entre le mécanisme et la cinétique d'une décomposition en chaînes, qu'il s'agisse d'une pyrolyse normale (seul cas envisagé dans les trois mémoires précités), d'une pyrolyse induite ou d'une photolyse.

Chapitre I.

Mécanisme de décomposition en chaînes.

Considérons une réaction **homogène** de **décomposition**, en **phase gazeuse**, d'une substance organique RH, dont l'aspect analytique **essentiel** se laisse décrire par **une seule équation stœchiométrique** :



Il en est ainsi pour la décomposition d'assez nombreuses substances organiques ; dans le cas particulier des aldéhydes ($r\text{CHO}$), dont deux représentants (CH_3CHO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) retiendront tout spécialement notre attention dans le présent travail, l'équation stœchiométrique s'écrit plus précisément :



Il est généralement admis par les auteurs ^{1 à 19} et nous admettrons également que la plupart des réactions de décomposition de ce type, **lorsqu'elles sont en chaînes de radicaux libres**, ne comportent qu'un **seul type de chaîne réactionnelle**, propagée par les processus :



Ce sont en effet les processus les plus simples qu'on puisse imaginer pour rendre compte de l'équation stœchiométrique et il a été montré par de nombreux auteurs ¹⁰ que la réaction d'échange entre un radical libre et une molécule organique consiste généralement en l'arrachement d'un atome H de la molécule (*) (processus p_3).

L'initiation des chaînes implique nécessairement un processus qui donne naissance à des radicaux libres $\text{R}_i—$ et dont la nature dépend du mode de décomposition (photochimique, induite ou thermique) envisagé. Nous n'explicitons pas, pour l'instant, ce processus d'initiation, dont nous désignerons la vitesse par v_i .

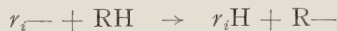
L'un au moins des deux radicaux $\text{R}_i—$ peut être identique à un radical porteur de chaînes ($\text{R}—$ ou $r—$) ; il conduit alors directement à une chaîne réactionnelle. Si au contraire un radical $\text{R}_i—$ est différent de R et de $r—$, nous admettrons pour le moment (**) qu'il donne naissance à un radical $\text{R}—$ (avant de pouvoir disparaître par réaction avec un autre radical), soit par réaction avec RH :



soit par décomposition :



suivie de :

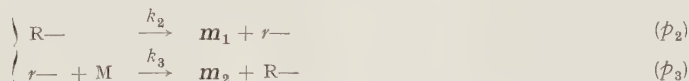


Supposons enfin que les chaînes sont **longues**, c'est-à-dire que la vitesse du processus d'initiation est négligeable devant celles des processus de propagation. Dans ces conditions, les radicaux les

(*) Mais les relations que nous établirons dans la première partie du présent travail seront valables (cf. chapitre III) pour toute décomposition en chaînes d'équation stœchiométrique principale du type :



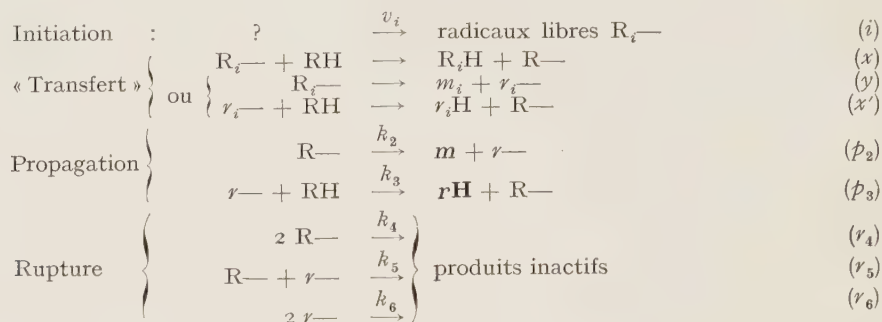
à condition de représenter encore symboliquement par $\text{R}—$ et $r—$ les radicaux porteurs de chaînes :



(**) Nous examinerons un peu plus loin les cas où cette hypothèse ne serait pas justifiée.

plus abondants dans le milieu sont les porteurs de chaînes. Il nous semble donc logique de supposer que la **rupture** des chaînes relève essentiellement de l'interaction de deux quelconques des **porteurs de chaînes** ($R-$ et $r-$).

Le mécanisme typique de décomposition en chaînes d'une substance organique en phase gazeuse serait alors le suivant :



Une analyse cinétique absolument rigoureuse du schéma précédent serait très complexe. Mais elle se simplifie considérablement du fait que l'on a très sensiblement, lorsque les chaînes sont longues : $k_2(R-) = k_3(r-) (RH)$.

En effet, les processus de propagation p_2 et p_3 se répètent alors un grand nombre de fois avant qu'intervienne un processus de rupture des chaînes.

Grâce à cette remarque très simple, analogue à celle que nous avons faite en 1952 à propos des réactions d'oxydation ²⁹, et en admettant que les radicaux libres sont en concentrations quasi-stationnaires, on peut calculer la vitesse $\mathcal{V}$ de décomposition de RH :

$$-\frac{d(RH)}{dt} = \frac{d(m)}{dt} = \frac{d(rH)}{dt} = \mathcal{V} = \frac{k_3 v_i^{1/2}(RH)}{(k_4 \gamma^2 + k_5 \gamma + k_6)^{1/2}} \quad (1)$$

en posant :

$$\gamma = \frac{k_3(RH)}{k_2} = \frac{(R-)}{(r-)} \quad (2)$$

En fait, le schéma précédent suppose implicitement que les produits finals (m et rH) ne participent pas au mécanisme ; il en est ainsi à l'instant initial puisque m et rH sont alors absents (si l'on ne les a pas ajoutés systématiquement) ; mais il peut en être autrement à un instant t .

Dans ce qui suit, nous déterminerons les conséquences du schéma proposé, en ce qui concerne la vitesse **initiale** de décomposition. Ce n'est que dans la 4^e partie que nous examinerons la vitesse de réaction à un instant t quelconque, en tenant compte d'une influence éventuelle des produits finals sur la cinétique de la réaction.

Le mécanisme précédent admet, en outre, que le processus p_2 est monoparticulaire et que les processus de rupture sont biparticulaires ; nous examinerons également les cas où le processus p_2 serait biparticulaire et où les processus de rupture nécessiteraient des triples chocs.

Chapitre II.

Vitesse initiale de décomposition.

A l'instant initial, la relation (1) s'écrit :

$$\mathcal{P}_0 = \frac{k_3 (v_i)_0^{1/2} (RH)_0}{(k_4 \gamma_0^2 + k_5 \gamma_0 + k_6)^{1/2}} \quad (3)$$

avec :

$$\gamma_0 = \frac{k_3 (RH)_0}{k_2} = \frac{(R-)_0}{(r-)_0} \quad (4)$$

Les processus r_4 r_5 et r_6 étant des processus biparticulaires de rupture des chaînes, leurs énergies d'activation sont très faibles (pratiquement négligeables) et les constantes de vitesse k_4 k_5 et k_6 ne diffèrent guère entre elles que par leurs « facteurs stériques ». Par conséquent, si γ_0 est voisin de 1, les trois termes de la somme $k_4 \gamma_0^2 + k_5 \gamma_0 + k_6$ sont du même ordre de grandeur et l'expression (3) ne peut pas se simplifier.

Elle prend, par contre, une forme sensiblement moins complexe dans les deux cas extrêmes suivants :

1^{er} cas : γ_0 très petit devant 1.

Cette condition signifie que la concentration des radicaux R— est très petite devant celle des radicaux r— et que, par suite, le seul processus de rupture important est le processus r_6 . L'expression (3) se réduit alors pratiquement à :

$$(\mathcal{P}_0)_a = k_3 \frac{(v_i)_0^{1/2}}{k_6^{1/2}} (RH)_0 \quad (3 a)$$

2^e cas : γ_0 très grand devant 1.

Dans ce cas, la concentration des radicaux R— est très grande devant celle des radicaux r— et le seul processus de rupture important est r_4 . L'expression (3) se réduit alors pratiquement à :

$$(\mathcal{P}_0)_b = k_2 \frac{(v_i)_0^{1/2}}{k_4^{1/2}} \quad (3 b)$$

Pour une substance RH donnée, γ_0 n'est fonction que de la température et de la concentration initiale $(RH)_0$.

Pour une substance RH donnée, une température déterminée et un mode de décomposition donné, $\frac{\mathcal{P}_0}{(v_i)_0^{1/2}}$ varie avec $(RH)_0$ comme le montre la figure 1.

A « faible » concentration initiale de RH ($\gamma_0 \ll 1$), $\frac{\mathcal{P}_0}{(v_i)_0^{1/2}}$ augmente proportionnellement à $(RH)_0$; au contraire, à « forte » concentration initiale de RH ($\gamma_0 \gg 1$), $\frac{\mathcal{P}_0}{(v_i)_0^{1/2}}$ devient indépendant de $(RH)_0$; aux concentrations « intermédiaires » de $(RH)_0$ [γ_0 de l'ordre de grandeur de 1] $\frac{\mathcal{P}_0}{(v_i)_0^{1/2}}$ varie **approximativement** comme $(RH)_0^{1/2}$.

En fait, expérimentalement, la concentration $(RH)_0$ en phase gazeuse ne peut pas dépasser une certaine valeur $(RH)_0 \infty$ (fonction de la substance considérée et de la température) au delà de laquelle une phase liquide apparaît. La courbe de la figure 1 doit donc être limitée aux valeurs de $(RH)_0$ inférieures à $(RH)_0 \infty$. Si $(RH)_0 \infty$ est situé dans le domaine des « faibles » concentrations initiales de RH ($\gamma_0 \ll 1$), $\frac{\mathcal{V}_0}{(v_i)_0^{1/2}}$ variera proportionnellement à $(RH)_0$ et, dans tout le domaine de concentrations initiales réalisables expérimentalement, l'ordre de la réaction par rapport à $(RH)_0$ demeurera constant.

Envisageons maintenant les différents modes d'initiation possibles de la décomposition en chaînes de RH et explicitons, dans chaque cas, l'expression de la vitesse globale initiale $\mathcal{V}_0$ de la réaction.

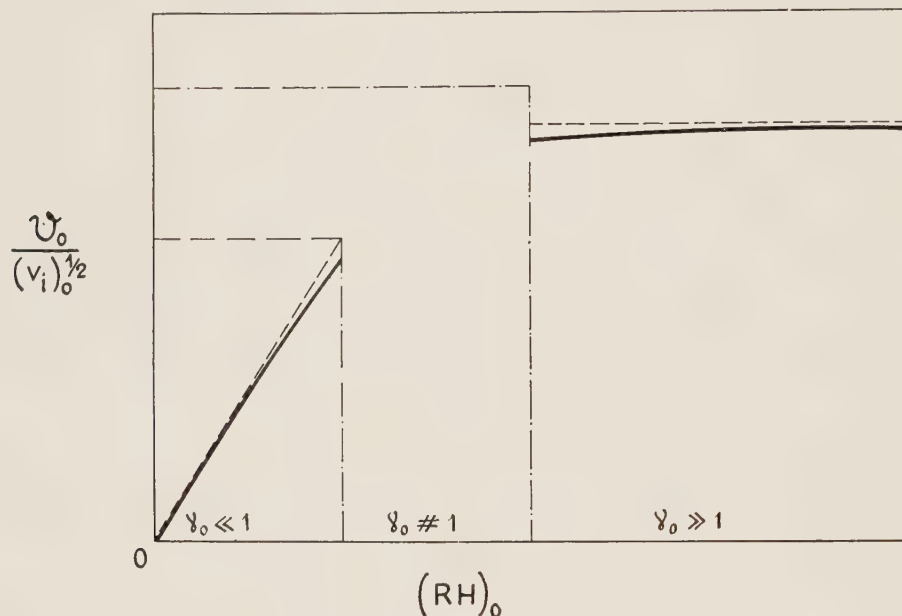


FIG. 1.

A. — Vitesse initiale de photolyse.

Si la réaction est initiée photochimiquement, le processus d'initiation s'écrit :



S désignant une substance absorbante ajoutée en petite quantité à RH, lorsque RH n'absorbe pas la radiation utilisée.

La vitesse initiale de ce processus s'écrit (*) :

$$v_{ph_0} = I_a$$

I_a désignant l'intensité lumineuse absorbée, c'est-à-dire la vitesse moyenne d'absorption de lumière dans le vase à réaction.

La relation (3) s'écrit alors :

$$V_{ph_0} = \frac{k_3 I_a^{1/2} (RH)_0}{(k_4 \gamma_0^2 + k_5 \gamma_0 + k_6)^{1/2}} \quad (5)$$

(*) Il faudrait écrire, en toute rigueur : $v_{ph_0} = \varphi_i \cdot I_a$, φ_i désignant le rendement quantique primaire (inférieur ou égal à 1) ; pour simplifier l'écriture, nous écrirons I_a au lieu de $\varphi_i I_a$.

Suivant la valeur de $\gamma_0 = \frac{k_3(\text{RH})_0}{k_2}$, l'ordre n_{cph} par rapport à $(\text{RH})_0$ de la vitesse initiale de photolyse de RH a une valeur donnée par le tableau I.

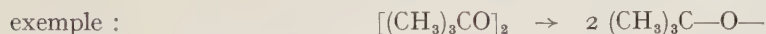
TABLEAU I.

γ_0	NATURE DU PROCESSUS DE RUPTURE		PHOTOLYSE n_{cph}	PYROLYSE INDUITE n'_0		PYROLYSE NORMALE n_0	
$\gamma_0 \ll 1$	biparti- culaire	$2 \text{ } \gamma \text{---}$	I	I	$3/2$	$3/2$	2
$\gamma_0 \ncong 1$		$\left. \begin{array}{c} 2 \text{ } \gamma \text{---} \\ \gamma \text{---} + \text{R---} \\ 2 \text{ R---} \end{array} \right\}$	$\simeq 1/2$	$\simeq 1/2$	$\simeq 1$	$\simeq 1$	$\simeq 3/2$
$\gamma_0 \gg 1$		2 R---	0	0	$1/2$	$1/2$	I
Molécularité du processus d'initiation				I	II	I	II

B. — Vitesse initiale de pyrolyse induite.

Rappelons qu'induire la pyrolyse en chaînes d'une substance RH, c'est la provoquer à une température où la décomposition de RH pur serait extrêmement lente, en ajoutant une petite quantité d'un inducteur C, qui :

— ou bien se décompose thermiquement en radicaux libres plus facilement que RH par un processus mono- ou bimoléculaire (*) :



— ou bien réagit facilement avec RH (processus bimoléculaire) en donnant naissance à des radicaux libres :



La vitesse initiale du processus d'initiation s'écrit :

$(v'_1)_0 = k'_1 (\text{C})_0$ si l'initiation est monomoléculaire
 $(v'_1)_0 = k'_1 (\text{C})_0 (\text{RH})_0$ si elle est bimoléculaire.

La relation (3) s'écrit alors :

$$V'_0 = \frac{k_3 k'_1 (\text{C})_0^{1/2} (\text{RH})_0^{1 \text{ ou } 3/2}}{(k_4 \gamma_0^2 + k_5 \gamma_0 + k_6)^{1/2}} \quad (6)$$

Suivant la valeur de γ_0 , l'ordre n'_0 par rapport à $(\text{RH})_0$ de la vitesse initiale de pyrolyse induite a une valeur donnée par le tableau I.

De toutes façons, **l'ordre de V'_0 par rapport à $(\text{C})_0$ est 1/2.**

(*) En travaillant avec des rapports $(\text{C})_0/(\text{RH})_0$ inférieurs à quelques % et en se bornant aux premiers instants de la réaction, les particules de loin les plus nombreuses dans le milieu réactionnel sont les molécules RH. Il est donc légitime de supposer que le rôle de second partenaire dans le processus éventuellement bimoléculaire i'_1 est essentiellement joué par les molécules RH.

C. — *Vitesse initiale de pyrolyse normale.*

Ici, l'initiation des chaînes est due à la décomposition thermique, en radicaux libres, de la molécule RH elle-même, par un processus mono- ou bimoléculaire :



La vitesse initiale d'un tel processus s'écrit :

$$(v_1)_0 = k_1(\text{RH})_0^{1 \text{ ou } 2}$$

et la vitesse globale initiale de pyrolyse normale de RH est donnée par la relation :

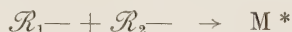
$$V_0 = \frac{k_3 k_1^{1/2} (\text{RH})_0^{3/2 \text{ ou } 2}}{(k_4 \gamma_0^2 + k_5 \gamma_0 + k_6)^{1/2}} \quad (7)$$

L'ordre n_0 de la vitesse initiale de pyrolyse normale est donné par le tableau I.

*
* *

Processus de rupture nécessitant des triples chocs.

Dans le schéma précédemment proposé, nous avons implicitement supposé que les processus de rupture étaient biparticulaires. Or, une restriction s'impose dans le cas où la rupture des chaînes consiste en la **combinaison** de deux **atomes** ou de deux **radicaux très simples** ; il faut alors admettre un processus **triparticulaire**. En effet, si le processus de rupture est une réaction d'association :



la molécule formée M possède, du fait de la chaleur de réaction, l'énergie nécessaire à sa dissociation et le « complexe activé » M* aura une durée de vie très courte, à moins que la molécule M soit suffisamment compliquée pour que cet excès d'énergie puisse se distribuer parmi ses différents degrés internes de liberté, ou encore à moins que M* perde son excès d'énergie par collision pratiquement simultanée avec une autre molécule Z :



le rôle de troisième partenaire Z étant essentiellement joué par les molécules RH.

Dans les cas où les processus de rupture nécessiteraient des triples chocs, les ordres donnés dans le tableau I se trouveraient diminués de 1/2 ; il suffit, en effet, de remplacer dans les expressions précédemment calculées, la constante k_r d'un processus de rupture biparticulaire par $k_r (\text{RH})$.

Décomposition biparticulaire des radicaux R.

Nous avons par ailleurs admis que la décomposition du radical R— :

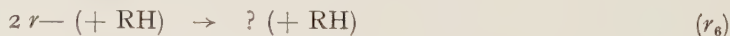


procède par un processus monoparticulaire.

Il convient toutefois d'envisager l'éventualité d'une décomposition biparticulaire (au cours de la collision activatrice) du radical R— :



La nature (mono- ou biparticulaire) du processus p_2 n'a aucune influence sur la cinétique globale de décomposition de RH lorsque le processus de rupture fondamental est :



Par contre, lorsque le processus de rupture est :

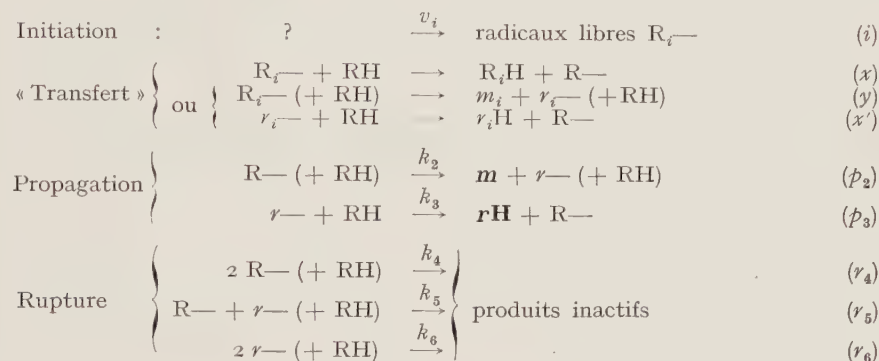


les ordres donnés dans le tableau I se trouvent augmentés d'une unité si le processus p_2 est biparticulaire.

Dans ce qui suit, nous désignerons par $\text{R}_{(1)}\text{—}$ le radical R— si sa décomposition (processus p_2) est monoparticulaire ; nous le désignerons par $\text{R}_{(2)}\text{—}$ si le processus p_2 est biparticulaire.

*
* *

L'ensemble des considérations précédentes permet de prévoir les différentes valeurs que peut prendre l'ordre par rapport à $(\text{RH})_0$ de la vitesse initiale d'une décomposition en chaînes, dont le mécanisme général serait :



Comme l'indiquent les tableaux II et III, cet ordre est déterminé par :

- a) la molécularité du processus d'initiation i (sauf pour une photolyse) ;
- b) la « particularité » (1 ou 2) du processus p_2 de décomposition du radical R— ;
- c) le type (r_4 ou r_6) et la « particularité » (2 ou 3) du processus de rupture prépondérant.

Le type (r_4 ou r_6) du processus de rupture prépondérant est lui-même déterminé essentiellement par la valeur du rapport $\gamma_0 = \frac{k_3 (\text{RH})_0}{k_2 \text{ ou } k_2 (\text{RH})_0}$ et secondairement par les vitesses spécifiques des processus de rupture [du moins lorsque les processus de rupture sont tous trois de même « particularité » (2 ou 3)] (*).

ELSKENS²⁷ a fait remarquer que la prépondérance d'un processus de rupture du type r_5 est peu probable. En effet, dans les conditions où un processus de ce type jouerait un rôle important dans le mécanisme, il serait généralement accompagné de processus des types r_4 et r_6 et ces trois processus de rupture auraient des importances comparables ; dans un tel cas, il suffirait généralement de modifier quelque peu $(\text{RH})_0$ (**) ou la température pour que l'un des processus r_4 ou r_6 devienne prépondérant devant les deux autres.

Il n'est toutefois pas exclu que le processus r_5 puisse devenir prépondérant et le demeurer dans un domaine appréciable (de température et de concentration initiale de RH), dans les cas particuliers où sa constante de vitesse serait notablement supérieure à celles des processus r_4 et r_6 (***) .

Quoi qu'il en soit et afin de ne pas surcharger les tableaux II et III, nous n'y avons pas mentionné les cas où le processus de rupture prépondérant serait du type r_5 ni ceux où les trois processus de rupture r_4 , r_5 et r_6 auraient des importances comparables.

(*) En effet, si les « particularités » des trois processus de rupture sont les mêmes, en général, leurs vitesses spécifiques ne diffèrent pas notablement entre elles.

Il n'en est plus de même dans le cas contraire ; si, par exemple, le processus r_6 nécessite des triples chocs, alors que r_4 et r_5 sont des processus biparticulaires, le type du processus de rupture prépondérant dépend des valeurs relatives des trois termes :

$$\gamma_0^2 k_4, \gamma_0 k_5 \text{ et } k_6 (\text{RH})_0.$$

(**) Sauf si le processus p_2 est biparticulaire, car, alors, γ_0 est indépendant de $(\text{RH})_0$.

(***) Cf. à ce propos une discussion analogue récente (1953) de BATEMAN et MORRIS^{27bis}, à propos de réactions d'oxydation.

TABLEAU II.

PHOTOLYSE n_{oph}	INITIATION PHOTOCHIMIQUE	
I		$\nu- + \nu- \text{ ou } R_{(2)}- + R_{(2)}-$
I/2	$\nu- + \nu- + RH$ ou $R_{(2)}- + R_{(2)}- + RH$	
o		$R_{(1)}- + R_{(1)}-$
— I/2	$R_{(1)}- + R_{(1)}- + RH$	
Rupture	triparticulaire	biparticulaire

TABLEAU III.

PYROLYSE INDUITE n'_0	PYROLYSE NORMALE n_0	INITIATION MONOMOLÉCULAIRE		INITIATION BIMOLÉCULAIRE	
3/2	2			$\nu- + \nu- \text{ ou } R_{(2)}- + R_{(2)}-$	
I	3/2		$\nu- + \nu- \text{ ou } R_{(2)}- + R_{(2)}-$		$\nu- + \nu- + RH \text{ ou } R_{(2)}- + R_{(2)}- + RH$
I/2	I	$\nu- + \nu- + RH \text{ ou } R_{(2)}- + R_{(2)}- + RH$		$R_{(1)}- + R_{(1)}-$	
o	I/2		$R_{(1)}- + R_{(1)}-$		$R_{(1)}- + R_{(1)}- + RH$
— I/2	o	$R_{(1)}- + R_{(1)}- + RH$			
Rupture		triparticulaire	biparticulaire	biparticulaire	triparticulaire

Mais il est clair que dans les conditions particulières où le processus r_5 serait prépondérant, l'ordre de la réaction serait égal à la moyenne arithmétique entre les valeurs calculées en admettant tour à tour la prépondérance du processus r_4 puis du processus r_6 (de même « particularité ») ; de même, dans les cas particuliers où plusieurs processus de rupture interviendraient simultanément, l'ordre de la réaction serait compris entre les valeurs calculées en admettant la prépondérance de chaque processus de rupture considéré isolément.

Remarque sur la nature des processus de rupture.

D'une façon générale, un processus de rupture de chaînes implique nécessairement la participation de **l'un au moins des porteurs de chaînes**.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que la rupture des chaînes est due **uniquement** à l'interaction de **deux** porteurs de chaînes ($R-$ et $r-$) ce qui nous a conduit à admettre comme processus de rupture fondamental, soit r_4 soit r_6 .

Lorsque les chaînes sont longues, ceci est justifié pourvu que les radicaux R_i- nés dans le processus d'initiation et différents des porteurs de chaînes ($R-$ et $r-$) soient suffisamment réactifs pour donner naissance à un radical $R-$ avant de réagir avec un autre radical ; les porteurs de chaînes sont alors les radicaux les plus abondants dans le milieu réactionnel ; ce sont même les seuls radicaux libres présents si l'initiation donne uniquement et directement des radicaux $R-$ ou $r-$. Mais si l'initiation donne naissance à des radicaux libres R_i- différents de $R-$ et de $r-$ et si ces radicaux (ou ceux r_i provenant de la décomposition de R_i-) réagissent difficilement avec RH , la rupture des chaînes peut **également** relever de processus nouveaux impliquant la participation d'un **seul** radical porteur de chaînes ($R-$ ou $r-$), l'autre radical étant un radical R_i- (ou r_i-).

Examinons sur un exemple les perturbations qu'amèneraient ces nouveaux processus éventuels. Pour ce faire, considérons deux schémas cinétiques de décomposition (A et B) impliquant le même processus d'initiation (de vitesse v_i) et les mêmes processus de propagation. Supposons que l'initiation donne naissance à un radical $R-$ et à un radical R_i- différent de $R-$ et de $r-$. Admettons, par exemple, que les processus de rupture sont biparticulaires et que le rapport $\gamma_0 = \frac{k_3 (RH)_0}{k_2}$

est très petit devant 1 ; la concentration de $r-$ est alors très grande devant celle de $R-$ et les processus de rupture impliquent la participation prépondérante du porteur de chaînes $r-$.

Dans le schéma A, supposons que R_i- réagit facilement avec RH pour donner naissance à un radical $R-$ (processus x) ; le processus de rupture prépondérant est alors r_6 .

Dans le schéma B, supposons au contraire le radical R_i- inerte vis-à-vis de RH ; ces radicaux R_i- disparaîtront alors par interaction entre eux ou avec le porteur de chaînes le plus abondant $r-$ et les réactions prépondérantes entre radicaux seront r_6 , r_6' et ω .

Schéma A				Schéma B			
Initiation :	?	$\xrightarrow{v_i}$	$R- + R_i-$ (i)	Initiation :	?	$\xrightarrow{v_i}$	$R- + R_i-$ (i)
« Transfert » :	$R_i- + RH$	$\longrightarrow$	$R_iH + R-$ (x)				
Propagation	$R-$	$\xrightarrow{k_2}$	$m + r-$ (p_2)	Propagation	$R-$	$\xrightarrow{k_2}$	$m + r-$ (p_2)
	$r- + RH$	$\xrightarrow{k_3}$	$rH + R-$ (p_3)		$r- + RH$	$\xrightarrow{k_3}$	$rH + R-$ (p_3)
Rupture :	$2 r-$	$\xrightarrow{k_6}$	produits (r_6)	Rupture	$2 r-$	$\xrightarrow{k_6}$	(r_6)
					$r- + R_i-$	$\xrightarrow{k_6'}$	produits (r_6')
					$2 R_i-$	$\xrightarrow{k_{\omega}}$	(ω)

Le schéma A conduit à l'expression de vitesse initiale suivante :

$$(\mathcal{V}_0)_A = k_3 \frac{(v_i)_0^{1/2}}{k_6^{1/2}} (RH)_0$$

et le schéma B à l'expression :

$$(\mathcal{O}_0)_B = k_3 \frac{(v_i)_0^{1/2}}{k_6^{1/2} \left(2 + \frac{k'_6}{k_6^{1/2} k_o^{1/2}} \right)^{1/2}} (RH)_0$$

Le fait de remplacer le processus x par les processus r_6' et ω conduit donc simplement à remplacer k_6 par $k_6 \left(2 + \frac{k'_6}{k_6^{1/2} k_o^{1/2}} \right)$ dans l'expression cinétique de la vitesse initiale de décomposition de RH, ce qui ne modifie pas l'ordre de la réaction.

Cette conclusion peut être facilement généralisée.

L'introduction de ces nouveaux types de processus de rupture ne modifie donc pas l'ordre d'une décomposition en chaînes que nous avons calculé précédemment en admettant que les processus de rupture impliquent seulement la participation de radicaux porteurs de chaînes.

Chapitre III.

Résumé des conséquences cinétiques du mécanisme proposé. Généralisation et applications.

L'étude théorique faite aux chapitres I et II conduit aux conclusions résumées dans les tableaux IV et V.

La vitesse initiale de décomposition en chaînes d'une substance organique RH gazeuse est donnée par :

$V_{p_{ph}} = KI_a^{1/2} (RH)_o^{n_{oph}}$	pour une photolyse	(8)
$V'_o = K k'_1^{1/2} (C)_o^{1/2} (RH)_o^{n'_o}$	pour une pyrolyse induite	(9)
$V_o = K k_1^{1/2} (RH)_o^{n_o}$	pour une pyrolyse normale	(10)

L'ordre par rapport à $(RH)_o$ de la vitesse initiale de décomposition est donné par :

$n_{oph} = -\frac{q}{2} + P$	pour une photolyse	(11)
$n'_o = \frac{p' - q - 1}{2} + P$	pour une pyrolyse induite	(12)
$n_o = \frac{p - q}{2} + P$	pour une pyrolyse normale	(13)

q = « particularité » (2 ou 3) des processus de rupture ;

p' = molécularité (1 ou 2) du processus d'initiation de la pyrolyse induite ;

p = molécularité (1 ou 2) du processus d'initiation de la pyrolyse normale ;

P = paramètre qui est fonction du type $(R_{(1)}- \text{ ou } R_{(2)}- \text{ ou } r-)$ (*) du radical porteur de chaînes impliqué dans la rupture des chaînes ; la valeur de P est donnée par le tableau suivant :

PORTEUR DE CHAÎNES IMPLIQUÉ DANS LA RUPTURE DES CHAÎNES (**)	$R_{(1)}-$	$r- \text{ ou } R_{(2)}-$
P	1	2

(*) Rappelons que nous désignons par $R_{(1)}-$ ou $R_{(2)}-$ le radical $R-$, suivant que son processus de décomposition (p_2) est mono- ou biparticulaire respectivement.

(**) Dans les cas particuliers où le processus de rupture prépondérant serait du type : $R_{(1)}- + r-(+ RH) \rightarrow$ produits (+ RH) (r_3), P serait égal à $3/2$.

TABLEAUX IV et V.

Relations entre mécanisme et ordre d'une décomposition en chaînes, à l'instant initial.

TABLEAU IV.

PHOTOLYSE n_{0ph}	RUPTURE	PORTEUR DE CHAÎNES IMPLIQUÉ DANS LA RUPTURE DES CHAÎNES
I	biparticulaire	r — ou $R_{(2)}$ —
I/2	triparticulaire	r — ou $R_{(2)}$ —
o	biparticulaire	$R_{(1)}$ —
— I/2	triparticulaire	$R_{(1)}$ —

TABLEAU V.

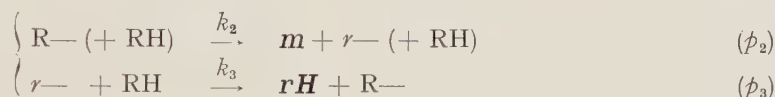
PYROLYSE INDUITE n'_0	PYROLYSE NORMALE n_0	INITIATION	RUPTURE	PORTEUR DE CHAÎNES IMPLIQUÉ DANS LA RUPTURE DES CHAÎNES
3/2	2	bimoléculaire	biparticulaire	r — ou $R_{(2)}$ —
I	3/2	monomoléculaire	biparticulaire	r — ou $R_{(2)}$ —
		bimoléculaire	triparticulaire	
I/2	I	monomoléculaire	triparticulaire	r — ou $R_{(2)}$ —
		bimoléculaire	biparticulaire	$R_{(1)}$ —
o	I/2	monomoléculaire	biparticulaire	$R_{(1)}$ —
		bimoléculaire	triparticulaire	
— I/2	o	monomoléculaire	triparticulaire	$R_{(1)}$ —

K est fonction des constantes de vitesse k de l'un des processus de propagation (p_2 ou p_3) et des processus de rupture prépondérants :

PROCESSUS DE RUPTURE PRÉPONDÉRANTS	$2r- (+ RH) \xrightarrow{k_6}$	$2r- (+ RH) \xrightarrow{k_6}$ $r- + R_i- (+ RH) \xrightarrow{k'_6}$ $2R_i- (+ RH) \xrightarrow{k_{\omega}}$	$2R- (+ RH) \xrightarrow{k_4}$	$2R- (+ RH) \xrightarrow{k_4}$ $R- + R_i- (+ RH) \xrightarrow{k'_4}$ $2R_i- (+ RH) \xrightarrow{k_{\omega}}$
K	$\frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}} \left(2 + \frac{k'_6}{k_6^{\frac{1}{2}} k_{\omega}^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{k_2}{k_4^{\frac{1}{2}}}$	$\frac{k_2}{k_4^{\frac{1}{2}} \left(2 + \frac{k'_4}{k_4^{\frac{1}{2}} k_{\omega}^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}}}$

* *

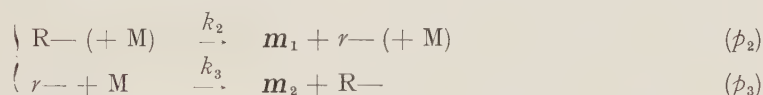
Les relations précédentes ont été établies pour une décomposition en chaînes, dont la stœchiométrie principale s'écrit : $RH = m + rH$ et qui est propagée par les processus :



Mais ces relations sont valables, d'une façon plus générale, pour toute décomposition en chaînes de stœchiométrie principale :

$$M = m_1 + m_2$$

si l'on représente encore symboliquement par $R-$ et $r-$ les radicaux porteurs de chaînes :



Les relations précédentes représentent donc les relations générales entre le mécanisme et la vitesse initiale d'une décomposition en chaînes donnant essentiellement naissance à deux substances gazeuses, en quantités équimoléculaires.

On remarque l'importance de la distinction entre les deux radicaux porteurs de chaînes (*) :

- celui ($R-$) qui se décompose dans le processus p_2 ;
- celui ($r-$) qui réagit avec la substance initiale dans le processus p_3 .

* *

Il résulte de ce qui précède qu'à un ordre donné (n_{oph} pour une photolyse, n'_o pour une pyrolyse induite, n_o pour une pyrolyse normale) correspondent généralement plusieurs schémas cinétiques susceptibles de l'interpréter.

Ceci rend compte du fait que, souvent, les mêmes résultats expérimentaux ont été représentés par des schémas particuliers différents, mais qui, à notre connaissance, sont tous conformes aux règles générales que nous avons données.

(*) $R-$ représente un radical μ et $r-$ un radical β dans la nomenclature préconisée par GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE ²⁵ et adoptée par ELSKENS ²⁷.

Les considérations précédentes semblent conduire à une conclusion assez pessimiste quant à la possibilité de préciser les mécanismes de décomposition homogène des substances organiques gazeuses.

On peut cependant, dans certains cas, restreindre le choix du schéma cinétique, grâce aux considérations suivantes :

a) le principe de microréversibilité permet d'exclure certains processus ; par exemple, du fait que la recombinaison de deux atomes libres nécessite un triple choc, inversement la décomposition d'une molécule diatomique est nécessairement bimoléculaire ;

b) il n'y a aucune raison d'admettre une dismutation (ex. $2 \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$) en collision triple.

En outre, des **recouplements** sont possibles entre les expériences de **photolyse**, de **pyrolyse induite** et de **pyrolyse normale** d'une même substance.

Supposons, en effet, que ces trois modes de décomposition d'une même substance relèvent du même mécanisme en chaînes, au processus d'initiation près. C'est dire que la « particularité » q du processus de rupture est la même et que le paramètre P est aussi le même pour les trois types de réactions. On a alors, d'après (I1) (I2) et (I3) :

$$n'_0 = n_{oph} + \frac{p' - 1}{2} \quad (\text{I4})$$

$$n_0 = n_{oph} + \frac{p}{2} \quad (\text{I5})$$

Le tableau VI résume ces conclusions.

TABLEAU VI.

Relations entre mécanisme et ordres (à l'instant initial) de divers modes de décomposition en chaînes d'une même substance relevant d'un même mécanisme, au processus d'initiation près.

PHOTOLYSE n_{oph}	PYROLYSE INDUITE n'_0	PYROLYSE NORMALE n_0	RUPTURE	PORTEUR DE CHAÎNES IMPLIQUÉ DANS LA RUPTURE DES CHAÎNES
1	1 ou 3/2	3/2 ou 2	biparticulaire	$r-$ ou $R_{(2)}-$
1/2	1/2 ou 1	1 ou 3/2	triparticulaire	$r-$ ou $R_{(2)}-$
0	0 ou 1/2	1/2 ou 1	biparticulaire	$R_{(1)}-$
— 1/2	— 1/2 ou 0	0 ou 1/2	triparticulaire	$R_{(1)}-$

Inversement, les trois modes de décomposition d'une même substance ne sont interprétables par un même mécanisme en chaînes, au processus d'initiation près, que si l'on a entre les ordres n_{oph} , n'_0 et n_0 les relations :

$$n'_0 = n_{oph} + 0 \text{ ou } \frac{1}{2} \quad (\text{I6})$$

$$n_0 = n_{oph} + \frac{1}{2} \text{ ou } 1 \quad (\text{I7})$$

Si ces relations sont compatibles avec les résultats expérimentaux, ceci n'entraîne pas nécessairement que les trois types de décomposition relèvent du même mécanisme ; mais ceci constitue un sérieux argument en faveur de l'interprétation de ces réactions par un même mécanisme, au processus d'initiation près ; on en déduit dès lors les molécularités des processus d'initiation des réactions de pyrolyse induite (p') et de pyrolyse normale (p) :

$$p' = 1 + 2 (n'_0 - n_{oph}) \quad (18)$$

$$p = 2 (n_0 - n_{oph}) \quad (19)$$

De plus, lorsqu'un inducteur C initie les chaînes par suite de sa décomposition en radicaux libres, l'étude cinétique de la décomposition thermique de cet inducteur à l'état pur peut apporter un recoupement supplémentaire, si l'on a la chance que cette pyrolyse normale n'est pas en chaînes, mais par « stades », car alors, son ordre global est égal à la molécularité p' du processus primaire.

C'est précisément là (cf. 2^e partie) l'un des avantages du peroxyde de di-butyle tertiaire, en tant qu'inducteur de réactions en chaînes.

Par ailleurs, l'examen de l'abondante littérature accumulée sur les réactions de décomposition montre qu'on n'a pas rencontré jusqu'ici de photolyses, ni de pyrolyses induites d'ordres n_{oph} et n'_0 inférieurs à 1/2, ni d'ailleurs de pyrolyses normales d'ordres n_0 inférieurs à 1 ; les schémas correspondants sont donc très improbables, du moins dans les conditions expérimentales (en particulier pressions initiales voisines ou inférieures à la pression atmosphérique) où ces réactions ont été étudiées. Comme d'autre part, des triples chocs ne sont indispensables que lorsque le processus de rupture des chaînes consiste en la **recombinaison d'atomes** ou éventuellement de **radicaux très simples**, il est peu probable qu'ils soient nécessaires lorsque la rupture implique la participation du porteur de chaînes R—, plus compliqué que le porteur r — auquel il donne naissance par décomposition (processus p_2).

Enfin, il ne faut pas perdre de vue que nous ne nous sommes attachés jusqu'ici qu'aux relations entre mécanisme et ordre. Or d'autres méthodes expérimentales peuvent apporter de nouvelles précisions :

a) diverses techniques (en particulier la spectrométrie de masse) permettent d'identifier les radicaux libres impliqués dans une décomposition ;

b) la détection de traces de substances à côté des produits finals principaux de la réaction peut apporter des renseignements sur la nature des processus d'initiation, de « transfert » et de rupture des chaînes, puisque l'ensemble de ces processus doit être compatible avec l'aspect stœchiométrique secondaire de la réaction.

*
* *

En résumé, l'élucidation, **dans le détail**, du mécanisme d'une réaction de décomposition représente un travail **considérable**, qui nécessite l'exécution et la reproduction d'un très grand nombre d'expériences, faisant appel à des techniques fort différentes. Mais on a l'espoir que, de proche en proche, les conclusions de ces travaux, lorsqu'elles se recouperont convenablement, finiront par atteindre une grande probabilité, qui équivaudra alors à une certitude scientifique (*). N'oublions pas, enfin, qu'il n'a été question, dans tout ce chapitre, que de décompositions **en chaînes**. Or, si tout le monde est d'accord pour voir dans les photolyses à rendement quantique élevé et dans les pyrolyses induites des exemples de réactions en chaînes, il n'en est pas de même pour toutes les pyrolyses normales de substances organiques. C'est ainsi, par exemple, qu'en 1946, on discutait encore la question de savoir si la pyrolyse normale des aldéhydes acétique et propionique est moléculaire ou en chaînes.

C'est précisément aux réactions de décomposition, en phase gazeuse, de ces deux substances que nous nous attacherons dans les chapitres suivants.

(*) Remarquons que la discussion de nombreux processus élémentaires particuliers (cf. par ex. ¹⁰) est basée sur des résultats de cinétique globale. Lorsqu'il existe de nombreux résultats qui se recoupent convenablement, on peut accorder une certaine confiance à ces données. Dans le cas contraire, par suite de l'ambiguïté des schémas cinétiques et du nombre considérable de paramètres, il convient de les considérer avec circonspection.

Remarque. Additivité quadratique des vitesses initiales de décomposition dans une pyrolyse accélérée.

Dans ce qui précède, nous avons implicitement supposé, pour une photolyse ou une pyrolyse induite, que la température était suffisamment basse pour que la substance M pure soit pratiquement stable thermiquement.

Supposons maintenant qu'on se place à une température à laquelle la substance M subit une pyrolyse normale, en chaînes, de vitesse initiale V_o . Irradiions le milieu réactionnel ou ajoutons-lui une petite quantité d'un inducteur C, afin d'accélérer la réaction de décomposition en provoquant, simultanément à la pyrolyse normale, une photolyse ou une pyrolyse induite, qui, si elle était seule à se produire, aurait une vitesse initiale V_{ph_o} ou V'_o . Admettons que l'accélération de la pyrolyse normale est simplement due à l'apparition d'un nouveau processus d'initiation des chaînes et désignons par V''_o la vitesse initiale de décomposition accélérée. Quelle est l'expression de V''_o et quelle est la relation entre V''_o , V_o et V_{ph_o} ou V'_o ?

Écrivons les expressions des vitesses initiales précédemment calculées, en mettant en évidence la vitesse du processus d'initiation :

pyrolyse normale :
$$V_o = K [k_1 (M)_o^p]^{1/2} (M)_o^{p - \frac{q}{2}}$$

photolyse :
$$V_{ph_o} = K I_a^{1/2} (M)_o^{p - \frac{q}{2}}$$

pyrolyse induite :
$$V'_o = K [k'_1 (C)_o (M)_o^{p'-1}]^{1/2} (M)_o^{p - \frac{q}{2}}$$

Dans la pyrolyse accélérée, deux processus primaires sont concomitants et la vitesse d'initiation s'écrit :

(1) $k_1 (M)_o^p + I_a$ si la pyrolyse est accélérée photochimiquement.

(2) $k_1 (M)_o^p + k'_1 (C)_o (M)_o^{p'-1}$ si elle est accélérée par un inducteur C.

La vitesse initiale de décomposition accélérée s'écrit alors :

$$V''_o = K [k_1 (M)_o^p + I_a]^{1/2} (M)_o^{p - \frac{q}{2}} \quad \text{dans le cas (1).}$$

$$V''_o = K [k_1 (M)_o^p + k'_1 (C)_o (M)_o^{p'-1}]^{1/2} (M)_o^{p - \frac{q}{2}} \quad \text{dans le cas (2).}$$

On a donc :

$$V_{ph_o}^2 \text{ ou } V_o'^2 = V''_o^2 - V_o^2 \quad (20)$$

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION
DE L'ACÉTALDÉHYDE GAZEUX

Chapitre I.

État du problème en 1946.

Dans ce qui suit, nous ferons le point de la situation au moment où nous avons entrepris notre travail (*).

Les réactions de décomposition homogène de l'acétaldéhyde gazeux ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. La stœchiométrie de ces réactions est essentiellement représentée par l'équation : $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$.

A. — Photolyse et pyrolyses induites de CH_3CHO .

1. La **photolyse** de CH_3CHO a été étudiée par divers auteurs (cf. ¹⁰) dans la région spectrale comprise entre 2380 et 3400 Å (surtout par les raies 3130 et 2652 Å).

La méthode des miroirs a permis à PEARSON et PURCELL ³⁰ de déceler la présence de radicaux libres $\text{CH}_3\text{—}$; PATAT ³¹ a montré que la photolyse de CH_3CHO accélère la vitesse de conversion du para-hydrogène.

Cette photolyse est inhibée par NO ³², ainsi que par divers hydrocarbures éthyléniques (qui subissent simultanément une polymérisation induite) ³³.

A relativement haute température, c'est-à-dire au delà de 500°K environ (**), la vitesse initiale de la réaction peut être représentée par la relation :

$$-\left[\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt}\right]_0 = V_{ph_0} = K I_a^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0 \quad (21)$$

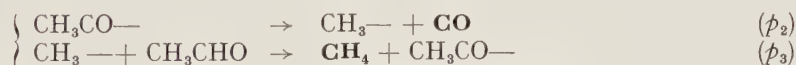
ou, ce qui revient au même, le rendement quantique de la photolyse varie suivant la loi :

$$\phi_0 = K I_a^{-1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0 \quad (22)$$

Ces relations cinétiques ont été établies par LEERMAKERS ³⁴, puis confirmées par différents auteurs ^{32, 35, 37}. K varie avec la température absolue T comme la fonction :

$$e^{-E_{ph}/RT}, \text{ avec } E_{ph} = 9 \pm 1 \text{ Kcal (***)}.$$

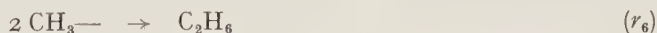
Tous les auteurs sont d'accord pour reconnaître dans la photolyse de CH_3CHO à « haute » température un mécanisme en chaînes propagées par les processus :



Mais la nature exacte des processus d'initiation et de rupture des chaînes est controversée : c'est ainsi que pour LEERMAKERS ³⁴ le processus de rupture prépondérant serait :



tandis que d'après GRAHAME et ROLLEFSON ³⁷, ce serait :



2. La décomposition thermique de CH_3CHO pur n'acquiert une vitesse appréciable que vers 700°K. Mais cette réaction a pu être **induite**, à plus basse température, par différentes substances :

(*) Le lecteur trouvera dans l'ouvrage de STEACIE ¹⁰ une revue plus détaillée des travaux antérieurs à 1946.

(**) Nous ne nous intéresserons ici qu'aux travaux de photolyse effectués à des températures supérieures à 500°K environ : aux intensités lumineuses habituellement utilisées, le rendement quantique (ou la longueur de chaînes) est alors suffisamment grand pour qu'on puisse négliger, dans l'expression de la vitesse globale, la vitesse du processus d'initiation et celle d'un processus moléculaire éventuellement concomitant ($\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$) devant la vitesse de propagation ; les deux processus élémentaires purement photochimiques sont en effet indépendants de la température, tandis que la longueur de chaînes de la photolyse croît avec la température.

La photolyse dans ces conditions (photolyse à « haute » température) pourra dès lors être comparée aux autres réactions de décomposition en chaînes de CH_3CHO .

(***) Les valeurs expérimentales suivantes ont été trouvées pour E_{ph} : 8,5 ³⁷ ; 9,6 ³⁶ ; 9,7 ³² ; 9,8 ³⁵ ; 10 ³⁴ Kcal.

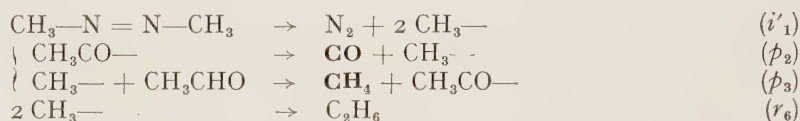
azométhane ³⁸, oxyde d'éthylène ³⁹, diacétylène ⁴⁰, diéthyléther ⁴¹, vinyléthyléther ⁴², bromure et iodure d'éthyle ⁴³, iodure de méthyle ⁴⁴, iode ^{44, 45}, brome ⁴⁶, oxygène ⁴⁷.

Seule la pyrolyse induite par l'azométhane a fait l'objet d'une étude systématique vers 570°K ; sa vitesse initiale V'_0 est donnée par la relation :

$$V'_0 = - \left[\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} \right]_0 = 4,5 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{39.500}{1,98 T}} (\text{azométhane})_0^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^1 \quad (23)$$

Unités : de concentration : mole/volume molaire ; de temps : minute.

Cette réaction a été interprétée par le mécanisme suivant ³⁸ :



B. — Pyrolyse normale de CH_3CHO .

La pyrolyse normale de l'acétaldéhyde a été abondamment étudiée ⁴⁹ à ⁶⁷. Dans les conditions usuelles d'expérimentation, elle est pratiquement **homogène**.

De nombreux auteurs voient dans cette décomposition thermique un mécanisme en chaînes relativement longues ; certains la considèrent au contraire comme une réaction moléculaire ou comme une réaction relevant simultanément de ces deux mécanismes. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'exposer les arguments expérimentaux en faveur de l'une ou de l'autre de ces trois interprétations.

I. Arguments en faveur d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres.

a) Présence de radicaux libres.

Grâce à la méthode de PANETH ⁴⁸ (miroirs de plomb), des radicaux libres CH_3- ont été détectés dans la pyrolyse normale de CH_3CHO ^{49, 50}. Ces expériences ayant été effectuées vers 1.100°K (c'est-à-dire à des températures supérieures de 300° environ à celles auxquelles on a fait l'étude cinétique de la réaction), on a objecté que les radicaux libres pourraient être absents à plus basse température. Mais l'utilisation de miroirs de plomb radioactif ⁵¹ a permis de lever cette indétermination en mettant en évidence des radicaux libres à 770°K.

Par ailleurs, PATAT et SACHSSE ⁵² ont montré que, vers 820°K, CH_3CHO accélère notablement la vitesse de conversion du para-hydrogène en ortho-hydrogène, ce qui prouve la présence de radicaux libres dans la pyrolyse de CH_3CHO .

b) Induction.

Comme nous l'avons déjà dit, la décomposition de CH_3CHO peut être induite par des radicaux libres produits photochimiquement ou thermiquement. Ces effets d'induction montrent que des radicaux libres peuvent causer la décomposition en chaînes de CH_3CHO ; à eux seuls, ils ne prouvent pas nécessairement qu'une décomposition en chaînes se produit dans la pyrolyse normale de CH_3CHO . Mais le fait qu'on ait pu à la fois déceler des radicaux libres dans cette réaction et observer des effets d'induction rend très vraisemblable l'interprétation de cette pyrolyse normale par un mécanisme en chaînes par radicaux libres.

c) Inhibition.

Il a été montré que la pyrolyse normale de CH_3CHO est inhibée par de petites quantités de NO ^{53, 55, 56} ou par le propylène ^{53, 57}. Ces effets d'inhibition prouvent qu'un mécanisme en chaînes participe à la réaction : pour qu'une substance inhibe une réaction en chaînes, il suffit qu'elle réagisse avec un porteur de chaînes en donnant un produit inactif dans la propagation des chaînes ou encore qu'elle intervienne comme troisième partenaire dans un processus de rupture par recombinaison de deux atomes ou de deux radicaux très simples.

d) **Vitesse initiale.**

Alors que la valeur de l'ordre de la réaction a longtemps donné lieu à des contestations entre les auteurs [$n = 2$ ^{58, 59}; $n = 5/3$ ⁶⁰], LETORT⁵⁰, proposant et utilisant systématiquement une méthode précise de détermination de l'ordre n_0 en fonction des données initiales, a montré, d'après ses propres résultats et d'après les résultats recalculés de FLETCHER et HINSHELWOOD⁵⁹, que la pyrolyse normale de CH_3CHO est d'ordre $n_0 = 3/2$ dans un large domaine de pression (0,3 à 1160 mm Hg). Les expériences antérieures d'HINSHELWOOD et HUTCHINSON⁵⁸ et de KASSEL⁶⁰ sont compatibles, elles aussi, avec cette valeur de n_0 .

Il semblait donc établi, à la suite du travail de LETORT, que la vitesse initiale de pyrolyse normale de CH_3CHO est de la forme :

$$V_0 = K_0(\text{CH}_3\text{CHO})_0^{3/2}$$

Quant à la constante de vitesse K_0 elle vaudrait, en mole^{-1/2}. (volume molaire)^{1/2}. min⁻¹ :

— d'après les expériences de LETORT (747-851°K) :

$$10^{11,97} \cdot e^{-\frac{46.000}{1,98 T}}$$

— d'après les expériences d'HINSHELWOOD et HUTCHINSON (703-865°K) :

$$10^{12,25} \cdot e^{-\frac{45.500}{1,98 T}}$$

— d'après les expériences de FLETCHER et HINSHELWOOD (762-888°K) :

$$10^{13,53} \cdot e^{-\frac{51.000}{1,98 T}}$$

La moyenne de tous ces résultats (cf. fig. 2) donne pour expression de la vitesse initiale de pyrolyse normale de CH_3CHO (entre 700 et 890°K et pour des pressions comprises entre 0,3 et 1.160 mm Hg) :

$$V_0 = - \left[\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} \right]_0 = 4 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{48.000}{1,98 T}} \cdot (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{3/2} \quad (24)$$

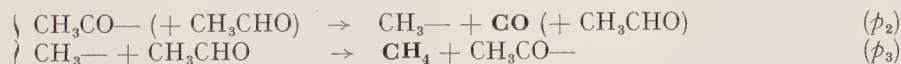
Unités : de concentration : mole/volume molaire ; de temps : minute.

LETORT⁵⁰ a montré, par ailleurs, que l'« ordre n en fonction du temps » est mal défini et difficilement reproductible d'une expérience à l'autre, mais est généralement compris entre 1,8 et 2. Le fait que l'ordre n est un peu supérieur à l'ordre n_0 signifie que la réaction a une allure légèrement auto-inhibée. LETORT⁵⁰ a effectivement mis en évidence en effet retardateur de CO et du mélange $\text{CO} + \text{CH}_4$, résultat qui a été confirmé par SMITH⁶¹.

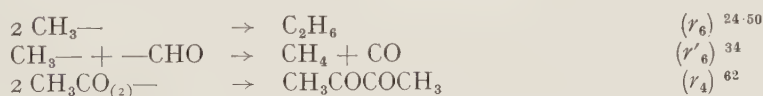
e) **Schémas cinétiques proposés.**

Le fait que l'ordre n_0 est fractionnaire (3/2) et demeure constant dans de larges domaines de température (700-890°K) et de pression (0,3-1.160 mm Hg) ne paraît explicable que par un mécanisme en chaînes de radicaux libres.

Plusieurs schémas cinétiques ont été proposés ; tous admettent les processus de propagation :



Mais ils diffèrent entre eux par la nature exacte des processus d'initiation et de rupture des chaînes ; en ce qui concerne cette dernière, les processus suivants ont été suggérés :

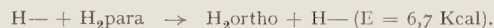


2. Arguments en faveur d'un dualisme de mécanismes.

L'interprétation de la pyrolyse normale de CH_3CHO par un mécanisme en chaînes rencontre toutefois un certain nombre de difficultés, du moins apparentes, qui ont amené certains auteurs à invoquer l'hypothèse d'un dualisme de mécanismes et même à maintenir une interprétation par un mécanisme moléculaire pur.

a) La méthode du para-hydrogène, proposée par PATAT et SACHSSE⁵² permet, non seulement de déceler qualitativement la présence d'atomes H— ou de radicaux libres dans une pyrolyse, mais aussi, moyennant certaines hypothèses, d'en mesurer la concentration.

En effet, la conversion du para-hydrogène en ortho-hydrogène, qui est rigoureusement interdite par les règles de sélection, peut cependant avoir lieu grâce à la réaction d'échange :



La vitesse de cette réaction se mesure commodément grâce à la méthode par conductibilité calorifique. De cette vitesse on peut déduire la concentration du milieu en atomes H—. On peut de même, en principe du moins, évaluer la concentration en radicaux libres ($\text{CH}_3\text{—}$ par ex.), car ces derniers réagissent avec H_2 suivant le processus :



et, de la concentration en atomes H—, on peut espérer déduire la concentration en radicaux $\text{CH}_3\text{—}$.

La méthode a été appliquée à la pyrolyse normale des substances suivantes : éthane, propane, acétaldéhyde, propionaldéhyde, acétone et diméthyléther.

Or, la concentration en radicaux libres ainsi mesurée par PATAT et SACHSSE est nettement inférieure à la concentration quasi-stationnaire calculée à partir des mécanismes en chaînes de RICE et HERZFELD²⁴. Cette divergence a été invoquée pour admettre que ces pyrolyses normales se développent suivant deux mécanismes simultanés :

- (1) un mécanisme en chaînes par radicaux libres ;
- (2) un mécanisme moléculaire direct :

$$\text{M} \rightarrow m_1 + m_2.$$

b) Un tel dualisme de mécanismes a également été invoqué par HINSHELWOOD et son école^{9, 53}, en particulier pour interpréter les expériences d'inhibition **partielle** par NO. La pyrolyse normale d'un grand nombre de substances organiques (en particulier CH_3CHO) est, en effet, inhibée par addition de petites quantités de NO et, au contraire, accélérée par addition de quantités importantes. Autrement dit, il existe une valeur optimum de la concentration de NO pour laquelle on observe un **maximum d'inhibition** qui, pour HINSHELWOOD, correspondrait à la suppression **complète** des chaînes normalement présentes dans la pyrolyse. Le fait qu'à cet optimum l'inhibition **n'est pas totale** (la vitesse n'est pas nulle) a

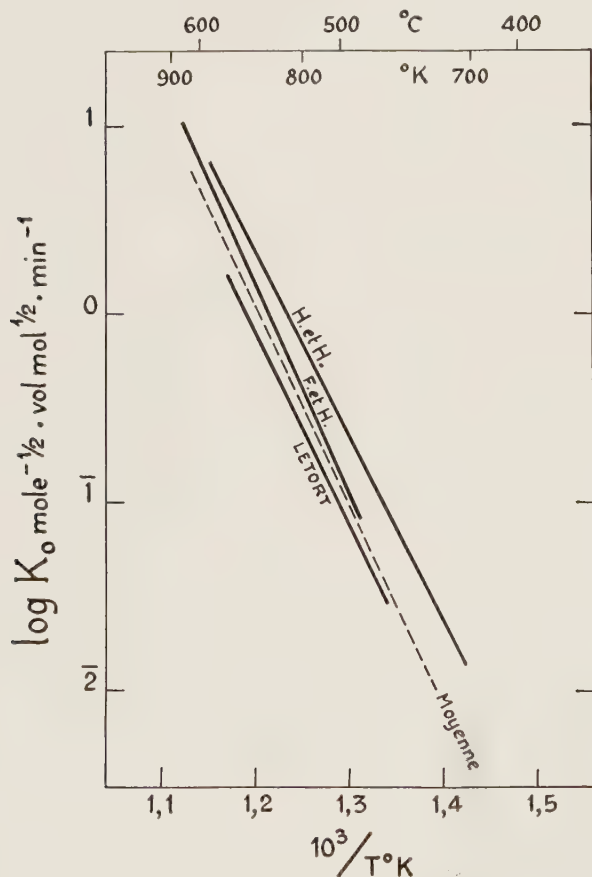


FIG. 2. — Influence de la température sur la constante de vitesse initiale de la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde.

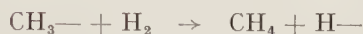
été mis en avant par HINSELWOOD pour admettre l'hypothèse d'un dualisme de mécanismes : la vitesse de la pyrolyse normale serait la somme des vitesses des mécanismes (1) et (2) et la vitesse de la pyrolyse inhibée au maximum par NO se réduirait au second terme.

Discussion.

Cette hypothèse du dualisme constitue en quelque sorte un **compromis** entre l'ancienne théorie purement moléculaire d'HINSELWOOD ¹ et celle de RICE et HERZFELD ²⁴. Mais nous allons voir qu'en fait, cette hypothèse n'est pas indispensable à l'interprétation des résultats expérimentaux. Reprenons, en effet, les deux arguments invoqués en sa faveur.

a) Résultats de PATAT et SACHSSE.

Comme nous l'avons vu (I^{re} partie), un grand nombre de schémas cinétiques (en chaînes) sont susceptibles d'interpréter une même pyrolyse normale ; or, la concentration en radicaux libres (porteurs de chaînes) calculée à partir d'un schéma dépend de la forme **détaillée** de ce schéma particulier et des énergies d'activation (et des « facteurs de fréquence ») que l'on admet — faute de connaissances précises — pour les différents processus élémentaires. Quant aux résultats quantitatifs de PATAT et SACHSSE, ils sont fortement influencés par la valeur adoptée pour l'énergie d'activation du processus :



LETORT ⁵⁰ a d'ailleurs montré, dans le cas particulier de CH_3CHO qui nous occupe ici, que les résultats de PATAT et SACHSSE sont compatibles avec un mécanisme en chaînes par radicaux libres, contrairement à l'opinion de ces auteurs.

Aussi nous semble-t-il plus raisonnable de considérer le travail de PATAT et SACHSSE comme une confirmation de la présence de radicaux libres dans un grand nombre de pyrolyses normales (de CH_3CHO , en particulier), que comme un argument en faveur de l'hypothèse d'un dualisme de mécanismes.

b) Inhibition partielle par NO.

L'argumentation d'HINSELWOOD repose sur l'hypothèse que l'inhibition **maximum** par NO correspond à la suppression **complète** des chaînes. Or, cette hypothèse est arbitraire.

Elle mène, dans certains cas, à des déductions peu vraisemblables :

STEACIE et FOLKINS ⁶³ ont en effet montré que les produits de pyrolyse normale du butane *n* (H_2 , C_4H_8 , CH_4 , C_3H_6 , C_2H_6 , C_2H_4) ont la même composition que la décomposition thermique soit effectuée en l'absence ou en présence de NO. Par conséquent, si l'effet de NO consistait à supprimer la part en chaînes de la réaction comme l'admet HINSELWOOD, ces expériences signifieraient que le mécanisme en chaînes et le mécanisme « moléculaire » de la réaction donnent naissance au même mélange complexe, ce qui paraît invraisemblable ; il faudrait, en effet, admettre que trois processus moléculaires distincts :



se combinent en proportions telles que le mélange de produits obtenus ait même composition que celui provenant du mécanisme en chaînes.

Qui plus est, STEACIE et FOLKINS ⁶⁴ ont montré expérimentalement que l'hypothèse d'HINSELWOOD était fautive : il a, en effet, été impossible à ces auteurs de supprimer complètement, à l'aide de NO, la décomposition en chaînes du butane *n* initiée par l'oxyde d'éthylène.

De même, KLUTE et WALTERS ⁶⁵ ont montré que NO n'inhibe que très peu la pyrolyse de l'acétone ou de l'acétaldéhyde, induite par le diacétylène.

Tous ces résultats montrent clairement que, contrairement à l'hypothèse d'HINSELWOOD, l'inhibition maximum par NO de pyrolyses normales ne correspond pas à la suppression complète des chaînes.

Le fait que de petites quantités de NO inhibent et que de grandes quantités accélèrent de nombreuses pyrolyses, semble plutôt indiquer que NO, qui électroniquement parlant est un radical libre, peut, à la fois, stopper et initier des chaînes (*). L'inhibition maximum par NO doit par suite plutôt être interprétée comme le résultat d'un compromis. Une interprétation de ce type a été proposée par GOL'DANSKII ⁶⁶.

(*) Tout comme l'oxygène dans de nombreuses réactions (en particulier de polymérisation en phase liquide).

En résumé, les résultats expérimentaux peuvent être interprétés sans qu'il soit besoin de faire appel à l'hypothèse d'un dualisme de mécanismes. Il est cependant impossible d'exclure, a priori, cette possibilité dans des **cas particuliers** et dans des **conditions fortuites**. Mais on ne peut pas, non plus, en faire une hypothèse **générale**, c'est-à-dire admettre que dans la pyrolyse normale de la plupart des substances organiques, deux types de mécanismes d'**importances comparables** se développent parallèlement ; ceci signifierait, en effet, que les vitesses initiales de ces deux mécanismes sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire, que l'on a :

$$k_{mol} (M)_0^{-1 \text{ ou } 2} \simeq K k_1^{1/2} (M)_0^{n_0}$$

relation qui devrait être vérifiée par toute une série de substances sur des domaines assez larges de température et de concentration, ce qui paraît invraisemblable.

3. Arguments en faveur d'un mécanisme moléculaire.

L'analyse précédente des travaux sur la pyrolyse normale de CH_3CHO montre que la balance des arguments penche très nettement en faveur de l'interprétation de cette réaction par un mécanisme en chaînes.

Mais en 1944, un nouveau travail expérimental reposait le problème.

Bien que les auteurs [en particulier LETORT ⁵⁰] aient pris beaucoup de soin pour purifier l'acétaldéhyde utilisé (tout spécialement pour le débarrasser des traces d'oxygène qu'il peut contenir et qui accélèrent fortement la réaction), MORRIS ⁵⁴ ajoute aux méthodes de purification employées par ses prédécesseurs, un traitement à l'hydroquinone.

D'après cet auteur, l'acétaldéhyde ainsi traité se décomposerait moins vite que la substance non traitée.

MORRIS a de plus pyrolysé des mélanges de CH_3CHO et de CD_3CDO et a examiné les produits de décomposition par spectrophotométrie infrarouge. Lorsque les aldéhydes ont été purifiés par la voie ordinaire, on trouverait des méthanes mixtes CH_3D , CD_3H et CH_2D_2 . Au contraire, si les aldéhydes ont subi le traitement à l'hydroquinone, on ne trouverait plus ces méthanes mixtes en quantités appréciables, mais seulement CH_4 et CD_4 .

MORRIS en conclut que le traitement à l'hydroquinone élimine une impureté responsable d'une induction de la décomposition en chaînes de CH_3CHO et que l'acétaldéhyde rigoureusement pur se décompose thermiquement par un mécanisme moléculaire.

Notons enfin, que l'effet accélérateur de H_2 ⁶⁷ et de CO_2 ⁶¹ sur la pyrolyse de CH_3CHO est également en faveur de cette opinion, qu'HINSHELWOOD ⁹ partage en 1945.

* *

La revue précédente des travaux antérieurs à 1946 montre qu'un certain nombre de questions se trouvaient alors posées, à propos des réactions de décomposition de l'acétaldéhyde gazeux.

Question n° 1. — Problème expérimental concernant la pyrolyse normale de CH_3CHO .

A la suite du travail de MORRIS ⁵⁴, on pouvait se demander si les résultats antérieurs sur la pyrolyse de CH_3CHO ne se rapportaient pas à un produit insidieusement souillé d'impuretés accélératrices et si l'allure légèrement auto-inhibée de la réaction, observée par LETORT ⁵⁰, était bien due à la formation de produits retardateurs ou, au contraire, à la consommation d'impuretés accélératrices. PEASE ⁸ avait également fait observer qu'en raison de l'extrême sensibilité à des traces d'oxygène de la pyrolyse de CH_3CHO pendant les premiers stades réactionnels ⁴⁷, il est peut-être hasardeux de fonder des conclusions sur une grandeur aussi sensible à des traces d'impuretés que la vitesse initiale.

Ainsi se trouvait posée une question importante, à laquelle il fallait apporter une réponse nette, que seule l'expérience pouvait fournir.

Notons, enfin, qu'on pouvait également se demander si l'observation, par certains auteurs, d'un effet accélérateur de H_2 ⁶⁷ et de CO_2 ⁶¹ n'était pas dû, en fait, à la présence insidieuse de traces d'oxygène dans ces gaz.

Question n° 2. — Mécanisme moléculaire ou mécanisme en chaînes dans la pyrolyse normale de CH_3CHO ?

Pour répondre à cette seconde question fondamentale, il nous paraissait utile, après avoir résolu le problème de la purification de CH_3CHO , d'étudier systématiquement et comparativement à la décomposition thermique normale, la **pyrolyse de CH_3CHO accélérée par le diacétyle**. Cet effet accélérateur a été signalé en 1941 par RICE et WALTERS ⁴⁰. Le diacétyle ne se décompose en radicaux libres, à une vitesse appréciable, que vers 680°K, c'est-à-dire à des températures auxquelles l'acétaldéhyde pur devient lui-même thermiquement instable ; par ailleurs, la décomposition de la molécule $\text{CH}_3\text{CO-CO-CH}_3$ donne seulement naissance à des radicaux $\text{CH}_3\text{CO—}$ et $\text{CH}_3\text{—}$, qui sont précisément les porteurs de chaînes dans la pyrolyse de CH_3CHO , si cette dernière relève d'un mécanisme en chaînes. Il nous paraissait dès lors du plus haut intérêt de comparer, dans un même domaine de températures, la pyrolyse normale de CH_3CHO pur à sa pyrolyse accélérée par addition de petites quantités de diacétyle ; en effet, si la pyrolyse normale est en chaînes, l'addition de diacétyle doit seulement avoir pour effet d'introduire un nouveau processus d'initiation des chaînes et la vitesse globale V''_0 de la pyrolyse accélérée doit pouvoir être représentée par une expression de la forme [cf. première partie — relation (20)] :

$$V''_0 = (V_0^2 + V'_0{}^2)^{1/2}$$

avec : $V_0 = K k_1^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{n_0}$ (pyrolyse normale)

$$V'_0 = K k'_1{}^{1/2} (\text{diacétyle})_0^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{n'_0}$$

$$n'_0 = n_0 - \frac{1}{2} + \frac{p' - p}{2}$$

c'est-à-dire :

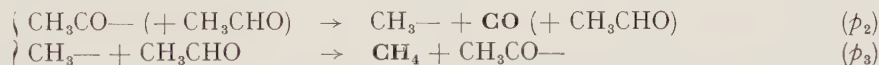
$$n'_0 = n_0 - (0 \text{ ou } 1/2 \text{ ou } 1)$$

p' et p désignant les molécularités (1 ou 2) des processus d'initiation (p' pour le diacétyle ; p pour l'acétaldéhyde).

Si l'on trouve que les résultats expérimentaux peuvent être représentés par les relations précédentes, on aura en main un argument de poids en faveur d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres dans la pyrolyse normale de CH_3CHO .

Question n° 3. — Précisions sur les mécanismes de décomposition en chaînes de CH_3CHO .

Tandis qu'on discutait encore en 1946 la question de savoir si la pyrolyse normale de CH_3CHO pur était une réaction en chaînes ou relevait d'un mécanisme moléculaire, il était clair que les pyrolyses induites et la photolyse (à relativement haute température) de CH_3CHO étaient des réactions en chaînes propagées par les processus :



Autrement dit, les porteurs de chaînes $\text{CH}_3\text{CO—}$ et $\text{CH}_3\text{—}$ représenteraient respectivement les radicaux R— et $r\text{—}$ du mécanisme symbolique que nous avons étudié dans la 1^{re} partie.

Or, nous avons montré qu'une photolyse d'ordre $n_{oph} = 1$ comme celle de CH_3CHO n'est compatible qu'avec un schéma à ruptures biparticulaires ; mais le porteur de chaînes qui participe de façon prépondérante à ces processus peut être $r\text{—}$ ($\text{CH}_3\text{—}$) ou $\text{R}_{(2)}\text{—}$ ($\text{CH}_3\text{CO}_{(2)}\text{—}$) [cf. tableau IV].

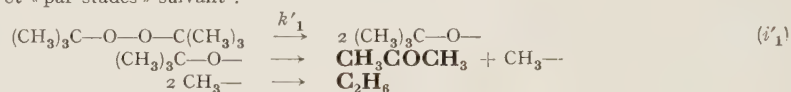
Une pyrolyse induite d'ordre $n'_0 = 1$ comme celle de CH_3CHO induite par l'azométhane ³⁸ peut être interprétée, soit par un mécanisme à initiation monomoléculaire et à rupture biparticulaire, soit par un schéma à initiation bimoléculaire et à rupture triparticulaire ; de plus dans un cas comme dans l'autre, le porteur de chaînes essentiellement impliqué dans les processus de rupture peut être, comme en photolyse, $r\text{—}$ ($\text{CH}_3\text{—}$) ou $\text{R}_{(2)}\text{—}$ ($\text{CH}_3\text{CO}_{(2)}\text{—}$) [cf. tableau V].

La même indétermination existe pour la pyrolyse normale de CH_3CHO , dans la mesure évidemment où cette réaction est en chaînes.

Ceci explique que plusieurs schémas cinétiques aient été proposés pour représenter une même réaction de décomposition de CH_3CHO ; il est remarquable que tous ces schémas particuliers ^{24, 34, 37, 38, 50, 62} soient conformes aux règles générales que nous avons données dans la 1^{re} partie [cf. tableaux IV et V] et qui se trouvent ainsi confirmées.

Cette indétermination très générale dans le choix du schéma réactionnel est fâcheuse. Aussi, après avoir répondu aux questions nos 1 et 2 en montrant que la pyrolyse normale de CH_3CHO pur est bien une réaction en chaînes, nous comparerons les caractéristiques cinétiques de la pyrolyse normale de CH_3CHO à celles de sa pyrolyse induite et de sa photolyse ; nous avons montré en effet, dans la 1^{re} partie, que cette comparaison peut aider à restreindre le choix entre les divers schémas possibles. Mais dans le but d'accroître le nombre des recoupements possibles, il nous a paru utile auparavant d'étudier systématiquement (du point de vue vitesse initiale V'_0) l'induction, par d'autres substances que l'azométhane, de la pyrolyse de CH_3CHO . Pour cette étude, nous avons choisi comme inducteurs : le diacétyl et le peroxyde de di-butyle tertiaire. Le choix du diacétyl a déjà été justifié. Quant au peroxyde précité, nous l'avons pris comme second exemple d'inducteur, pour les raisons suivantes :

a) la pyrolyse de ce peroxyde à l'état gazeux et pur a été étudiée par différents auteurs ^{68 à 71} et relève essentiellement du mécanisme par radicaux libres et « par stades » suivant :



On sait donc, a priori, que dans la pyrolyse de CH_3CHO induite par ce peroxyde, l'initiation des chaînes sera due au processus monomoléculaire (i'_1) dont la vitesse est proportionnelle à

$$e^{-\frac{37.000 \pm 3.000}{RT}} \quad (\text{peroxyde})$$

ce qui apporte de nouveaux éléments de recoupement.

b) Le peroxyde de di-butyle tertiaire est une source commode de radicaux CH_3- dès 420°K environ (par voie thermique) ; aussi nous a-t-il paru utile d'étudier systématiquement l'induction, par ce peroxyde, de la décomposition thermique de CH_3CHO afin de pouvoir comparer, dans un même domaine de basses températures, cette réaction à la pyrolyse induite par des traces d'oxygène, qui comme nous l'avons montré ⁷², a elle aussi une vitesse appréciable dès 420°K environ (*).

Enfin, en 1946, les seuls produits finals dont la présence avait été définitivement établie expérimentalement dans les expériences de décomposition de CH_3CHO étaient CO et CH_4 , c'est-à-dire les substances nées dans les processus de propagation. Or, la détection de traces de substances à côté des produits principaux ($\text{CO} + \text{CH}_4$) de décomposition peut apporter des précisions sur la nature des processus d'initiation, de « transfert » et de rupture des chaînes ; il paraissait donc intéressant de rechercher des traces de substances secondaires parmi les produits de décomposition de CH_3CHO .

(*) Nous ne discuterons pas ici le mécanisme de pyrolyse induite par des traces d'oxygène ; ce problème important et sa connexion étroite avec celui d'oxydation ont été examinés ailleurs ²⁸.

Chapitre II.

Nouveaux résultats expérimentaux sur la pyrolyse (normale ou induite) de l'acétaldéhyde.

Les considérations précédentes nous ont suggéré un certain nombre d'expériences nouvelles, que nous avons effectuées en collaboration avec différents auteurs (BOYER, DUVAL, GOLDFINGER et LETORT) entre 1947 et 1950. Pour alléger notre rédaction, le détail des résultats expérimentaux obtenus a été exposé ailleurs ^{73 à 76} ; nous n'en donnerons ici qu'un résumé.

Plusieurs de nos résultats ont été confirmés récemment dans des laboratoires étrangers ^{77, 78, 79}. D'autres précisions sur les réactions de décomposition de CH_3CHO ont, en outre, été apportées par divers auteurs ^{77 à 84 bis, 91}.

L'ensemble de ces recherches expérimentales récentes cherche à lever les difficultés subsistantes et à répondre aux questions posées en 1946. Nous les discuterons au cours du présent chapitre et du chapitre suivant.

A. — *Pyrolyse normale de CH_3CHO . Son accélération par le diacétyle.*

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de répondre aux questions n^{os} 1 et 2.

1. « Pré-pyrolyse » et vitesse initiale de pyrolyse normale de CH_3CHO .

En collaboration avec GOLDFINGER et LETORT ⁷³, nous avons comparé la vitesse initiale de pyrolyse normale d'échantillons d'acétaldéhyde purifiés d'après diverses techniques :

Échantillon A. — L'acétaldéhyde, préparé par dépolymérisation de paraldéhyde en présence d'une trace de PO_4H_3 et rectifié, est dégazé sous haut vide à -80°C , puis distillé sous vide entretenu (10^{-4} mm Hg) de -80 à -190°C ; le cœur de distillation ainsi recueilli ne colore plus IK ; il est redistillé sous haut vide de 0 à -80°C afin de le séparer du polyacétaldéhyde éventuellement formé à basse température.

Échantillon B. — Il est préparé comme l'échantillon A, mais entre le dégazage initial à -80°C et la suite du traitement, l'aldéhyde est laissé 48 heures à la température ordinaire au contact d'hydroquinone préalablement dégazé à 10^{-5} mm Hg (technique de MORRIS ⁵⁴).

Échantillon C. — Une certaine quantité de l'échantillon A est « pré-pyrolysée » : une large fraction (30 à 70 %) est décomposée thermiquement à 500°C , puis les gaz de réaction sont évacués à la pompe à diffusion ; l'aldéhyde non décomposé, piégé à -115°C , constitue les échantillons C. Cette technique de « pré-pyrolyse » est, en effet, le moyen le plus sûr pour éliminer toute trace accidentelle de substance accélératrice, en particulier toute trace d'oxygène : des expériences à 477°C sur de l'acétaldéhyde systématiquement souillé de 10^{-6} à $2 \cdot 10^{-4}$ en volume de O_2 ont, en effet, montré ⁴⁷ que l'influence accélératrice de O_2 disparaît après décomposition de 25 % au plus de CH_3CHO .

Les vitesses initiales de pyrolyse (à 773°K) de ces divers échantillons sont les mêmes.

Ces expériences lèvent donc l'objection de PEASE ⁸ ; elles permettent d'affirmer que l'allure légèrement auto-inhibée de la pyrolyse de CH_3CHO n'est pas due à la consommation, au cours de la réaction, d'impuretés accélératrices. Elles montrent que le traitement à l'hydroquinone préconisé par MORRIS ⁵⁴ n'améliore pas la pureté du produit préparé par la technique des distillations sous haut vide à basse température. Ce résultat a été confirmé récemment par ZEMANY et BURTON ⁷⁷, qui ont montré de plus que la vapeur d'hydroquinone inhibe fortement la pyrolyse.

Il est dès lors vraisemblable que, dans les expériences de MORRIS, le rôle de l'hydroquinone a été, non pas d'éliminer une impureté accélératrice, mais de contaminer l'acétaldéhyde par un inhibiteur de sa décomposition thermique.

Il semble donc clairement établi maintenant que la réaction étudiée par LETORT ⁵⁰ est bien la pyrolyse de CH_3CHO pur. C'était là une question essentielle (question n^o 1) à laquelle il fallait apporter une réponse nette.

Nos expériences, ainsi que le travail récent d'ELSKENS ²⁷ confirment en outre l'ordre $n_0 = 3/2$ déterminé par LETORT ⁵⁰.

Enfin, une autre recherche effectuée en collaboration ²⁸ ne nous a pas permis de confirmer l'effet

accélérateur, observé par certains auteurs ^{61, 67}, de H_2 et CO_2 ; tout récemment, ELSKENS ²⁷, lui non plus, n'a pas trouvé d'effet accélérateur de H_2 sur la pyrolyse de CH_3CHO . Il est donc probable que cet effet était dû à la présence insidieuse de traces d'oxygène dans ces gaz.

2. Accélération par le diacétyle de la pyrolyse de CH_3CHO vers 720°K.

Nous avons étudié systématiquement, en collaboration avec BOYER et LETORT ⁷⁴, la pyrolyse, entre 680 et 760°K, de CH_3CHO additionné de petites quantités de diacétyle (0,1 à 3 % en volume).

Dans une ampoule « vide » (surface/volume = 1,24 cm⁻¹) en Pyrex, la réaction est sensiblement homogène et donne essentiellement naissance à un mélange $CO + CH_4$.

Désignant, toutes autres choses égales d'ailleurs, par V_o la vitesse initiale de pyrolyse de CH_3CHO pur et par V''_o la vitesse initiale de pyrolyse de CH_3CHO en présence d'une petite quantité de diacétyle, nos résultats expérimentaux sont bien représentés par la relation :

$$V''_o = (V_o^2 + V_o'^2)^{1/2}$$

avec :

$$V_o = 4.10^{12} \cdot e^{-\frac{48.000}{1,98 T}} (CH_3CHO)_o^{3/2}$$

$$V_o' = 5,25 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{51.500}{1,98 T}} (diacétyle)_o^{1/2} (CH_3CHO)_o^1 \quad (25)$$

les concentrations étant exprimées en mole. (volume molaire)⁻¹ et les vitesses en mole CH_3CHO . (volume molaire)⁻¹. min⁻¹.

Or, nous avons vu que le fait de pouvoir représenter nos résultats expérimentaux par les relations précédentes constitue un argument de poids en faveur de l'interprétation, par un **mécanisme en chaînes, de la pyrolyse normale de CH_3CHO** .

Nos résultats sont compatibles avec l'hypothèse que l'addition de petites quantités de diacétyle provoque seulement l'apparition d'un second processus d'initiation des chaînes.

On remarque que les ordres de V_o par rapport à l'inducteur (1/2) et par rapport à CH_3CHO (1) sont les mêmes que les ordres correspondants de la vitesse initiale de pyrolyse de CH_3CHO induite par l'azométhane ³⁸; ces faits nous serviront au chapitre III.

3. Détection de traces d'éthane et d'hydrogène dans la pyrolyse normale de CH_3CHO .

Dans une pyrolyse en chaînes, les concentrations relatives (*) des substances provenant de processus de « transfert » (succédant au processus d'initiation) et de rupture sont inversement proportionnelles à la longueur des chaînes. Par conséquent, si les chaînes sont longues, ces substances ne peuvent être présentes qu'à l'état de traces.

Or, dans une pyrolyse normale, la longueur de chaînes décroît quand la température augmente. On doit donc augmenter la proportion de ces produits « secondaires » de réaction en opérant à haute température.

De fait, en 1950, nous avons trouvé, avec DUVAL ⁷⁵, de petites quantités (de l'ordre de 1 %) d'hydrogène et d'éthane parmi les gaz de pyrolyse de CH_3CHO vers 1.200°K.

En 1951, ZEMANY et BURTON ⁷⁷ ont également réussi à déceler, au spectromètre de masse, des traces d'éthane $\left[\frac{(C_2H_6)}{(CO) + (CH_4)} \right]$ de l'ordre de $\frac{1}{4.000}$ parmi les produits de pyrolyse de CH_3CHO vers 740°K.

Ces expériences de détection de traces d'éthane dans la pyrolyse normale de CH_3CHO constituent un nouvel argument en faveur de l'interprétation de cette réaction par un **mécanisme en chaînes**.

(*) Par rapport aux produits principaux de pyrolyse (CO et CH_4 pour l'acétaldéhyde) provenant des processus de propagation.

De plus, la présence de traces d'éthane parmi les produits finals est en faveur du processus de rupture des chaînes :



Ce résultat nous sera fort utile pour restreindre le choix du schéma cinétique de cette réaction (cf. chapitre III).

Enfin, comme la proportion d'éthane n'est encore que de l'ordre de 1 % vers 1.200°K, la pyrolyse normale de CH_3CHO serait encore en chaînes relativement longues à cette haute température ; en accord avec cette déduction, nous avons retrouvé vers 1.200°K ⁷⁵ (*) les caractéristiques cinétiques ($n_0 = 3/2$, $E = 48 \pm 2$ Kcal) déterminées par LETORT ⁵⁰ entre 700 et 890°K.

4. Conclusion. Nouvelle confirmation.

Les expériences précitées permettent d'affirmer que la réaction étudiée par LETORT ⁵⁰ est bien la pyrolyse de CH_3CHO pur et que cette décomposition thermique relève d'un **mécanisme en chaînes longues**. Cette conclusion est encore renforcée par les récents travaux de ZEMANY et BURTON ⁷⁷ et de WALL et MOORE ⁷⁸, qui réfutent les conclusions de MORRIS ⁵⁴ : indépendamment, mais simultanément, ces deux groupes d'auteurs ont mis en évidence, au spectromètre de masse, l'apparition de méthanes mixtes dans la pyrolyse d'un mélange $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CD}_3\text{CDO}$, que les aldéhydes aient été traités ou non à l'hydroquinone.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux répond ainsi aux deux premières questions posées en 1946.

B. — Induction de la pyrolyse de CH_3CHO par le peroxyde de di-butyle tertiaire vers 450°K.

En collaboration avec BOYER et LETORT ⁷⁶, nous avons montré en 1950 que, tout comme des traces d'oxygène ⁷², ce peroxyde permet d'induire la pyrolyse de CH_3CHO dès 420°K, c'est-à-dire 300° plus bas environ que « le seuil » de décomposition thermique de CH_3CHO pur.

Dans une ampoule « vide » (rapport surface/volume = 1,24 cm⁻¹) en Pyrex, la réaction est pratiquement homogène. Les gaz de décomposition sont constitués d'un mélange très sensiblement équimoléculaire ($\text{CO} + \text{CH}_4$) contenant en outre des traces d'éthane (**).

Récemment (1952), BRINTON et VOLMAN ⁷⁹ ont également décelé des traces d'éthane dans cette réaction entre 400 et 430°K (***); ces auteurs ont, en outre, mis en évidence la formation de petites quantités d'alcool butylique tertiaire et d'acétone.

Vers 450°K, pour des pressions initiales comprises entre 140 et 480 mm Hg et pour des concentrations initiales en peroxyde variant de 0,05 à 3 % en volume, la vitesse initiale V'_0 de cette pyrolyse induite peut être représentée par la relation empirique :

$$V'_0 = - \left[\frac{d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} \right]_0 = 1,25 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{26.600}{1,98 T}} (\text{peroxyde})_0^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{0,9} \quad (26)$$

Unités : de concentration : mole/volume molaire ; de temps : minute.

(*) Le but essentiel de ce travail ⁷⁵ était de montrer que, contrairement à l'opinion d'ALLEN et HINSHELWOOD ^{75 bis}, la décomposition de CH_3CHO gazeux en présence d'un filament incandescent en Pt, Pt-Rh, Au ou W, a lieu **en phase gazeuse**, dans la zone portée à haute température au voisinage immédiat du filament, qui agit seulement comme moyen de chauffage et nullement comme catalyseur.

L'étude de cette réaction a par suite été faite dans un réacteur cylindrique, suivant l'axe duquel est tendu un filament incandescent (en Pt). Nous avons calculé la répartition de température dans la zone gazeuse située autour du filament et nous avons établi la relation entre la vitesse initiale de pyrolyse homogène de CH_3CHO dans un tel réacteur et la vitesse initiale de décomposition qu'on observerait dans un volume isotherme.

Ces calculs nous ont permis de déduire de nos expériences et de celles d'ALLEN et HINSHELWOOD les caractéristiques cinétiques de pyrolyse homogène de CH_3CHO à haute température.

(**) $\text{C}_2\text{H}_6 \geq 1,2$ % vers 440-450°K et pour des pressions initiales de CH_3CHO de 400 mm Hg et de peroxyde de 5 mm Hg.

(***) Exemple : $\text{C}_2\text{H}_6 \simeq 3,5$ % à 430°K et pour des pressions initiales de CH_3CHO de 206 mm Hg et de peroxyde de 16 mm Hg.

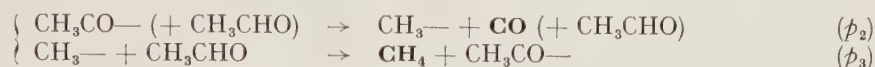
La quantité d'aldéhyde décomposé au total par induction est limitée, ce qui permet de calculer le nombre N de molécules CH_3CHO décomposées en moyenne par molécule de peroxyde initialement introduite. Pour des concentrations initiales en peroxyde et en aldéhyde de $0,46 \cdot 10^{-3}$ et $156 \cdot 10^{-3}$ mole/volume molaire respectivement, N décroît de 50 à 10 environ lorsque la température augmente de 420 à 485°K.

N décroît en outre, lorsque la concentration initiale en peroxyde augmente.

Chapitre III.

Comparaison des diverses réactions de décomposition en chaînes de l'acétaldéhyde. Leur mécanisme à l'instant initial.

D'après ce qui précède, il semble clairement établi que la pyrolyse normale de CH_3CHO est, comme sa photolyse à « haute » température et sa pyrolyse induite, une réaction en chaînes propagée par les processus :



Essayons maintenant de répondre à la question n° 3.

Dans le tableau VII, se trouvent groupées les valeurs de l'ordre par rapport à $(\text{CH}_3\text{CHO})_0$ des diverses réactions de décomposition en chaînes de l'acétaldéhyde, qui couvrent le domaine de température 420-1.200°K.

TABLEAU VII.

		TEMPÉRATURE °K	ORDRE par rapport à $(\text{CH}_3\text{CHO})_0$	AUTEURS
PHOTOLYSE à « haute » température		500-720	$n_{oph} = 1$	32, 34, 35, 37
PYROLYSE INDUITE par	peroxyde de di-butyle tertiaire	vers 450	$n'_0 \simeq 0,9 (\leq 1)$	BOYER, NICLAUSE et LETORT ⁷⁶
	azométhane	vers 570	$n'_0 = 1$	ALLEN ET SICKMAN ³⁸
	diacétyle	680-760	$n'_0 = 1$	BOYER, NICLAUSE ET LETORT ⁷⁴
PYROLYSE NORMALE		700-1200	$n_0 = 3/2$	LETORT ⁵⁰ NICLAUSE ET DUVAL ⁷⁵ ELSKENS ²⁷

On constate que dans celles de ces réactions qui ont été étudiées au delà de 500°K environ, l'ordre est égal à un multiple entier de 1/2 ($n_{oph} = 1$, $n'_0 = 1$, $n_0 = 3/2$).

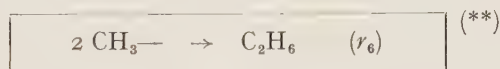
Il n'en est pas de même dans la pyrolyse induite vers 450°K par le peroxyde de di-butyle tertiaire (d. b. t.) : l'ordre n'_0 est légèrement inférieur à 1.

I. Comparaison des réactions de décomposition de CH_3CHO au delà de 500°K (photolyse à « haute » température, pyrolyse induite par l'azométhane ou le diacétyle, pyrolyse normale).

D'après ce que nous avons vu dans la 1^{re} partie (cf. tableau VI), les ordres $n_{oph} = 1$, $n'_0 = 1$ et $n_0 = 3/2$ sont compatibles avec l'interprétation de ces quatre réactions de décomposition de CH_3CHO

à l'instant initial par un **même mécanisme (*)** à processus de rupture biparticulaires, auxquels participerait essentiellement, soit le porteur de chaînes $r-$ (CH_3-), soit le porteur $\text{R}_{(2)}-$ ($\text{CH}_3\text{CO}_{(2)}-$).

Or, nous avons décelé de petites quantités d'éthane dans la pyrolyse normale de CH_3CHO [résultat confirmé par ZEMANY et BURTON ⁷⁷]; de même, divers auteurs ^{80 à 84}, ont récemment (1950-51) mis en évidence la présence de traces d'éthane dans la photolyse à « haute » température de CH_3CHO . Ces expériences constituent un nouvel argument en faveur d'un processus de rupture commun à ces diverses réactions, à savoir :



Elles lèvent la dernière indétermination importante que laissait subsister la seule considération des ordres : elles éliminent, en effet, l'éventualité d'une participation notable de radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_{(2)}-$ à la rupture des chaînes dans les réactions de décomposition de CH_3CHO au delà de 500°K .

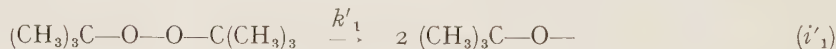
Des valeurs de n_{oph} , n'_o et n_o on déduit dès lors les molécularités p' et p des processus d'initiation des pyrolyses induites et de la pyrolyse normale respectivement :

$$\begin{aligned} p' &= 1 + 2 (n'_o - n_{oph}) = 1 \\ p &= 2 (n_o - n_{oph}) = 1 \end{aligned}$$

On arrive ainsi à la conclusion que dans la pyrolyse normale de CH_3CHO et dans sa pyrolyse induite par l'azométhane ou le diacétyle, le processus d'**initiation** des chaînes est **monomoléculaire**.

2. Pyrolyse de CH_3CHO induite, à basse température, par le peroxyde de d. b. t.

Si le mécanisme réactionnel demeurerait le même (aux processus d'initiation et de « transfert » près) dans la pyrolyse de CH_3CHO induite à des températures inférieures à 500°K environ, on devrait trouver un ordre n'_o égal à 1 lorsque l'inducteur est le peroxyde de d. b. t., puisque de nombreux travaux ^{68 à 71} ont montré que la décomposition de ce peroxyde en radicaux libres implique un processus **monomoléculaire** :



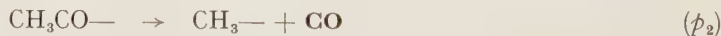
Or, expérimentalement, nous avons trouvé que l'ordre n'_o est légèrement inférieur à 1. Ceci semble indiquer que dans cette pyrolyse induite de CH_3CHO à des températures inférieures à 500°K , à côté du processus de rupture fondamental :



interviendrait un second processus de rupture qui tendrait à diminuer l'influence de $(\text{CH}_3\text{CHO})_o$ sur la vitesse V'_o de décomposition (c'est-à-dire à baisser la valeur de n'_o). Il est vraisemblable que ce nouveau processus est :



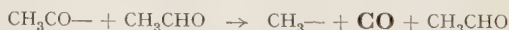
et que, par suite, la décomposition du radical $\text{CH}_3\text{CO}-$ est monoparticulaire $[\text{CH}_3\text{CO}_{(1)}-]$ (***) :



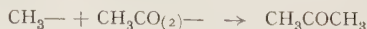
(*) Aux processus d'initiation et de « transfert » près, bien entendu.

(**) Dans les conditions expérimentales où la décomposition de l'acétaldéhyde a été étudiée, la combinaison des radicaux CH_3- serait donc d'ordre 2 ; cette conclusion est compatible avec des études récentes et plus directes sur la vitesse de ce processus (cf. Appendice I, p. 93).

(***) Si le radical $\text{CH}_3\text{CO}-$ était du type $\text{CH}_3\text{CO}_{(2)}-$, c'est-à-dire si sa décomposition était biparticulaire :



L'apparition du nouveau processus de rupture :



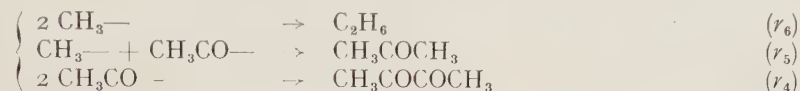
ne modifierait pas l'ordre n_o .

En effet, avec cette hypothèse, on calcule l'expression suivante pour la vitesse initiale V'_0 de pyrolyse induite par le peroxyde de d. b. t. :

$$V'_0 = k_3 \left(\frac{k'_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{peroxyde})_0^{1/2} \frac{(\text{CH}_3\text{CHO})_0^1}{\left[1 + \frac{k_5 k_3}{k_6 k_2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0 \right]^{1/2}} \quad (27)$$

Cette expression traduit effectivement un léger abaissement de l'ordre n'_0 par rapport à la valeur 1 (obtenue en négligeant le processus r_5).

On s'attend alors à ce qu'à plus basse température encore, la rupture des chaînes relève simultanément des trois processus :



De fait, des quantités appréciables de diacétyl ont été décelées parmi les produits de photolyse de CH_3CHO à basse température ⁸⁸.

Autrement dit, dans la décomposition en chaînes de CH_3CHO , la concentration quasi-stationnaire des radicaux $\text{CH}_3\text{CO—}$ serait négligeable, au delà de 500°K et pendant les tout premiers stades réactionnels, devant celle des radicaux $\text{CH}_3\text{—}$; elle ne le serait plus à plus basse température et les concentrations des deux porteurs de chaînes deviendraient du même ordre de grandeur à suffisamment basse température. Ces conclusions sont compatibles avec les évaluations actuelles des vitesses absolues des processus de propagation des chaînes (cf. Annexe, p. 60).

*
* *

Nature chimique exacte des processus d'initiation et de « transfert ».

Il est clair que, dans la photolyse, l'initiation des chaînes est due à la dissociation en radicaux libres d'une molécule CH_3CHO , après absorption d'un photon.

Les considérations précédemment développées nous ont amené à la conclusion que dans la pyrolyse normale de CH_3CHO et dans sa pyrolyse induite par le peroxyde de d. b. t., par l'azométhane ou par le diacétyl, le processus d'initiation des chaînes est monomoléculaire.

Cherchons maintenant à préciser la nature chimique exacte des radicaux libres nés dans ces processus d'initiation.

a) Il paraît clair que dans les trois pyrolyses induites de CH_3CHO précitées, les processus d'initiation et de transfert sont ceux indiqués dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

INDUCTEUR	PEROXYDE DE D. B. T.	AZOMÉTHANE	DIACÉTYLE
Processus d'initiation	$[(\text{CH}_3)_3\text{C—O—}]_2 \rightarrow 2 (\text{CH}_3)_3\text{C—O—}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—N—N—CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{—} + \text{—N=N—CH}_3 \end{array} \rightarrow$	$[\text{CH}_3\text{CO—}]_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CO—}$
Processus de « transfert »	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C—O—} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \\ (\text{CH}_3)_3\text{C—OH} + \text{CH}_3\text{CO—} \\ \text{ou} \\ (\text{CH}_3)_3\text{C—O—} \rightarrow \text{CH}_3\text{—} + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—N=N—CH}_3 \rightarrow \\ \text{N}_2 + \text{—CH}_3 \end{array}$	

b) Dans la photolyse et dans la pyrolyse normale, une indétermination subsiste entre deux possibilités (cf. tableau IX).

Stœchiométrie secondaire des réactions de décomposition en chaînes de CH_3CHO .

Les processus de propagation :

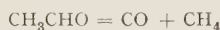


TABLEAU IX.

	PHOTOLYSE OU PYROLYSE NORMALE	
	1 ^{re} possibilité	2 ^e possibilité
Processus d'initiation	$\text{CH}_3\text{CHO}(+h\nu) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}- + \text{—H}$	$\text{CH}_3\text{CHO}(+h\nu) \rightarrow \text{CH}_3- + \text{—CHO}$
Processus de « transfert »	$\text{—H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}- (*)$	$\text{—CHO} (+Z) \rightarrow \text{CO} + \text{H}- (+Z)$ $\text{—H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}- (*)$

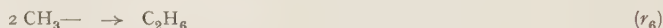
(*) L'énergie d'activation de ce processus est au plus égale à 6 Kcal ⁹⁷.

rendent compte de l'équation stœchiométrique principale, qui décrit l'aspect analytique essentiel de la réaction globale :



Mais parallèlement à cette réaction de « catalyse homogène » (*) se déroule une autre réaction chimique qui est d'importance négligeable (si les chaînes sont longues) pour la consommation de CH_3CHO et que HERBO et ELSKENS ²⁷ appellent pour cette raison l'appendice de la chaîne réactionnelle. Le schéma cinétique et l'équation stœchiométrique de cette réaction en appendice sont fonctions du mode de décomposition choisi.

Nous avons été amené à conclure précédemment que dans toutes les réactions de décomposition en chaînes de CH_3CHO , le processus de rupture fondamental est :



L'ensemble de ce processus et des réactions d'initiation et de « transfert » des tableaux VIII et IX conduit aux équations stœchiométriques suivantes des appendices :

TABLEAU X.

		ÉQUATION STŒCHIOMÉTRIQUE DE L'APPENDICE
Pyrolyse induite par	peroxyde de d. b. t.	$[(\text{CH}_3)_3\text{C—O—}]_2 + 2\text{CH}_3\text{CHO} = 2(\text{CH}_3)_3\text{C—OH} + 2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$ ou $[(\text{CH}_3)_3\text{C—O—}]_2 = 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$
	azométhane	$\text{CH}_3\text{—N} : \text{N—CH}_3 = \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$
	diacétylène	$\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3 = 2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$
Photolyse ou pyrolyse normale		$2 \text{CH}_3\text{CHO} = \text{H}_2 + 2 \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$

De fait, certaines substances prévues par les appendices précédents ont été décelées expérimentalement.

a) Rappelons que nous avons trouvé de petites quantités (de l'ordre de 1 %) de H_2 et de C_2H_6 parmi les produits de pyrolyse de CH_3CHO vers 1.200°K ⁷⁵ et que ZEMANY et BURTON ⁷⁷ ont également décelé des traces d'éthane

$$\left[\frac{(\text{C}_2\text{H}_6)}{(\text{CO}) + (\text{CH}_4)} \right] \simeq \frac{1}{4.000} \text{ vers } 740^\circ\text{K}.$$

Le fait que la proportion de C_2H_6 trouvée est plus forte vers 1.200°K qu'à 740°K est en accord avec la décroissance prévue de la longueur de chaînes d'une pyrolyse normale lorsque la température augmente.

(*) Les radicaux porteurs de chaînes CH_3- et $\text{CH}_3\text{CO}-$ jouent, en quelque sorte, le rôle de « catalyseurs homogènes » dans cette réaction.

b) De même, divers auteurs ^{80 à 84} ont récemment décelé, au spectromètre de masse, des traces de H_2 et de C_2H_6 (en quantités du même ordre de grandeur) parmi les produits de photolyse de CH_3CHO à « haute » température. BUCHANAN ⁸⁴ a même montré que le rapport $(C_2H_6)/(CH_4)$ décroît lorsque la température augmente, résultat compatible avec le schéma proposé : en effet, le rendement quantique calculé pour la photolyse de CH_3CHO , à l'instant initial, s'écrit :

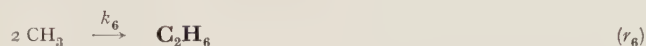
$$\bar{Q}_0 = \frac{k_3}{k_6 I_a^{1/2}} (CH_3CHO)_0$$

Comme on a $E_3 - \frac{1}{2} E_6 \simeq 9$ Kcal, $\bar{Q}_0$ augmente lorsque la température croît ; or $(C_2H_6)/(CH_4)$ est inversement proportionnel à $\bar{Q}_0$; ce rapport doit par suite diminuer lorsque la température s'élève (à l'inverse de ce qu'on prévoit et observe pour la pyrolyse normale).

Par ailleurs, lorsque l'intensité lumineuse absorbée I_a augmente, $\bar{Q}_0$ diminue et $(C_2H_6)/(CH_4)$ doit augmenter ; effectivement, KHAN, NORRISH et PORTER ^{84 bis} ont trouvé tout récemment (1953) que, dans la photolyse de CH_3CHO à très forte intensité lumineuse, C_2H_6 devient le constituant principal du mélange $C_2H_6 + CH_4$ formé.

c) Rappelons que nous avons détecté des traces de C_2H_6 dans la pyrolyse de CH_3CHO induite par le peroxyde de d. b. t. ⁷⁶, résultat confirmé récemment par VOLMAN et BRINTON ⁷⁹, qui ont en outre mis en évidence la formation de petites quantités d'alcool butylique tertiaire et d'acétone.

d) Enfin, DANBY, BUCHANAN et HENDERSON ⁸³ d'une part, VOLMAN et BRINTON ⁷⁹ d'autre part, ont fait remarquer que si CH_4 et C_2H_6 prennent uniquement naissance dans les processus :



on doit avoir la relation suivante (pendant les tout premiers stades réactionnels) :

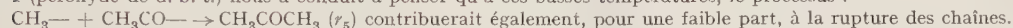
$$\frac{[d(CH_4)/dt]_0}{[d(C_2H_6)/dt]_0^{1/2}} = \frac{k_3}{k_6 I_a^{1/2}} (CH_3CHO)_0 \quad (29)$$

Or, cette relation est bien vérifiée dans la photolyse à « haute » température ⁸³ et dans la pyrolyse induite par le peroxyde de d. b. t. ⁷⁹. Ce fait constitue un nouvel argument en faveur de l'interprétation de ces deux réactions par un même mécanisme en chaînes (à l'initiation et au transfert près) admettant r_6 comme processus de rupture fondamentale.

En résumé, l'ensemble des résultats analytiques récents concernant la détection de traces dans les produits de décomposition de CH_3CHO justifie le processus de rupture $2 CH_3- \rightarrow C_2H_6$ (r_6) et les processus d'initiation et de « transfert » écrits dans les tableaux VIII et IX.

Remarques.

1. Le fait qu'à des températures inférieures à 500°K l'ordre n' de pyrolyse induite de CH_3CHO est légèrement inférieur à 1 (peroxyde de d. b. t.) nous a conduit à penser qu'à ces basses températures, le processus :

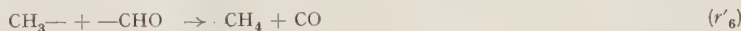


Dès lors, l'appendice de cette réaction impliquerait également, pour une faible part, une seconde équation stœchiométrique :



Il est remarquable que les résultats analytiques de VOLMAN et BRINTON ⁷⁹ concernant les traces d'éthane, d'alcool butylique tertiaire et d'acétone produites dans la pyrolyse de CH_3CHO induite vers 420°K par le peroxyde de d. b. t., soient en accord avec ces prévisions et aient conduit récemment ces auteurs à proposer pour cette réaction un schéma cinétique rigoureusement identique au nôtre. Ce travail renforce donc notre croyance en ce mécanisme.

2. Le fait que les ordres $n_{o,ph}$ et n_o de la photolyse et de la pyrolyse normale de CH_3CHO soient égaux à 1 et 3/2 respectivement ne permet pas d'exclure, a priori, la possibilité que, dans ces deux réactions, la rupture des chaînes relève également, à côté du processus fondamental r_6 du processus :



si des radicaux $-CHO$ naissent dans le processus d'initiation de ces deux réactions.

Nous avons vu, en effet (cf. 1^{re} partie) que l'introduction du processus r'_6 ne modifie pas les ordres par rapport à $(CH_3CHO)_0$.

Mais il nous paraît peu probable que le processus r'_6 joue un rôle notable dans ces réactions, ceci pour les deux raisons suivantes :

a) des quantités très voisines de H_2 et de C_2H_6 ont été décelées dans ces réactions ^{75, 80 à 84}, ce qui ne serait pas le cas si r'_6 intervenait de façon notable.

b) trois travaux récents ^{85, 89, 90} tendent à prouver que, tout comme CH_3CO- , le radical $-CHO$ est très peu stable à des températures supérieures à 500°K : l'énergie d'activation du processus $-CHO \rightarrow H- + CO$ serait, en effet, voisine de 14 Kcal. C'est dire qu'à ces températures, $-CHO$ aurait une durée de vie trop courte pour pouvoir participer de façon appréciable à la rupture des chaînes, avant de se décomposer.

Quoi qu'il en soit, le processus r'_6 est exclu dans la pyrolyse de CH_3CHO induite par le peroxyde de d. b. t., par l'azométhane ou par le diacétyl, puisque, dans ces cas, l'initiation ne donne pas naissance à des radicaux $-CHO$.

Contrôle énergétique des schémas proposés.

Les vitesses initiales de décomposition en chaînes de CH_3CHO , calculées d'après les schémas cinétiques proposés ci-dessus, s'écrivent :

TABLEAU XI.

		VITESSE INITIALE	ÉNERGIE D'ACTIVATION GLOBALE
Photolyse à « haute » température (500-720°K)		$V_{ph} = \frac{k_3}{k_6^{1/2}} I_a^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0$	$E_{ph} = E_3 - \frac{1}{2} E_6$
Pyrolyse induite par	peroxyde de d. b. t. (vers 450°K)	$V'_0 = k_3 \left(\frac{k'_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{per})_0^{1/2} \frac{(\text{CH}_3\text{CHO})_0}{\left[1 + \frac{k_5 k_3}{k_6 k_2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0 \right]^{1/2}}$	$E' \simeq E_3 + \frac{1}{2} (E'_1 - E_6) *$
	azométhane (vers 570°K)	$V'_0 = k_3 \left(\frac{k'_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{azom})_0^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0$	$E' = E_3 + \frac{1}{2} (E'_1 - E_6)$
	diacétyl (680-760°K)	$V'_0 = k_3 \left(\frac{k'_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{diac})_0^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0$	$E' = E_3 + \frac{1}{2} (E'_1 - E_6)$
Pyrolyse normale (700-1.200°K)		$V_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{3/2}$	$E = E_3 + \frac{1}{2} (E_1 - E_6)$

(*) Dans le cas de la pyrolyse induite à des températures inférieures à 500°K, V'_0 est fonction également de k_2 et de k_5 ; mais comme l'expression $\frac{k_5 k_3}{k_6 k_2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0$ ne constitue qu'un terme correctif petit devant 1, on peut admettre, **en première approximation**, que l'on a sensiblement : $E' \simeq E_3 + \frac{1}{2} (E'_1 - E_6)$.

D'après ces relations cinétiques, on aurait entre les énergies d'activation globales (E_{ph} de la photolyse, E' des pyrolyses induites et E de la pyrolyse normale) et les énergies d'activation des processus d'initiation (E'_1 pour les pyrolyses induites et E_1 pour la pyrolyse normale) les relations :

$$\begin{aligned} E'_1 &= 2(E' - E_{ph}) \\ E_1 &= 2(E - E_{ph}) \end{aligned}$$

Or, nous avons vu que de nombreux travaux photochimiques ^{32, 34 à 37} conduisent à attribuer à E_{ph} la valeur moyenne :

$$E_{ph} = 9 \pm 1 \text{ Kcal (*)}$$

D'où :

$$\begin{aligned} E'_1 &= 2 (E' - 9) \text{ Kcal} \\ E_1 &= 2 (E - 9) \text{ Kcal} \end{aligned}$$

Comme les valeurs de E' et de E ont été déterminées expérimentalement à ± 2 Kcal près environ, les relations précédentes permettent d'évaluer les valeurs de E'_1 et de E_1 à ± 6 Kcal près environ (**) (cf. tableau XII).

(*) Une nouvelle détermination de E_{ph} a donné 10 Kcal ³¹; par ailleurs, VOLMAN et BRINTON ⁷⁹ ont tout récemment déduit de leurs résultats analytiques concernant la pyrolyse de CH_3CHO induite par le peroxyde de d. b. t. : $E_3 - \frac{1}{2} E_6 = 7,5$ Kcal. Ces deux nouvelles déterminations sont en assez bon accord avec la valeur moyenne que nous adoptons (9 Kcal).

(**) La méthode cinétique par étude d'une décomposition **en chaînes** ne permet donc qu'une évaluation très approximative des énergies de dissociation des liaisons chimiques.

Par contre, la détermination expérimentale de l'énergie d'activation E de la pyrolyse normale, par radicaux libres, mais **par stades**, d'une substance organique permet une évaluation plus directe et plus précise de l'énergie de dissociation E_d de la liaison la plus fragile de la molécule (cf. ³²), puisqu'on a alors : $E = E_d$. C'est ainsi, par exemple, que l'énergie d'activation (37 ± 3 Kcal) de la pyrolyse du peroxyde de d. b. t. (réaction par stades) représente l'énergie de dissociation de la liaison O—O dans ce peroxyde.

TABLEAU XII.

		E' Kcal	$E'_1 = 2 (E' - 9)$ Kcal	E'_1 Kcal D'APRÈS D'AUTRES MÉTHODES
Pyrolyse induite par	peroxyde de d. b. t. ...	26 ± 2	34 ± 6	37 ± 3 ^{68 à 71}
	azométhane	$39,5 \pm 2$	61 ± 6	≥ 51 ⁹⁴ , $46 \pm ?$ ⁹³
	diacétylène	$51,5 \pm 2$	85 ± 6	> 63 ⁹⁵ , $66 \pm ?$ ^{95 bis}
Pyrolyse normale		E Kcal	$E_1 = 2 (E - 9)$ Kcal	E_1 Kcal d'après d'autres méthodes
		48 ± 2	78 ± 6	70 ± 10 ⁹⁶

Dans la dernière colonne du tableau XII sont données les valeurs de E'_1 et de E_1 évaluées par d'autres méthodes :

A. — Premier groupe de méthodes.

a) la pyrolyse normale du peroxyde de d. b. t. étant une réaction homogène et par stades ^{68 à 71}, l'énergie d'activation (37 ± 3 Kcal) de cette réaction représente l'énergie d'activation E'_1 du processus primaire ;

b) la pyrolyse normale du diacétylène est une réaction en chaînes et est légèrement accélérée, à basse température, par la paroi du vase-laboratoire ⁹⁵ ; il en résulte que l'énergie d'activation globale (63 Kcal) de cette réaction représente seulement une limite inférieure de l'énergie d'activation E'_1 de l'acte primaire : $E'_1 > 63$ Kcal ;

c) dans la pyrolyse normale de l'azométhane vers 570°K, l'absence totale de chaînes n'a pas été clairement prouvée ; on aurait donc, dans ce cas : $E'_1 \geq 51$ Kcal ;

d) RICE et JOHNSTON ⁹⁶ ont évalué à 70 ± 10 Kcal (cf. ¹⁰) la valeur de E_1 par la méthode des miroirs.

Compte tenu des causes d'erreurs, on constate (cf. tableau XII) qu'il y a **compatibilité** entre les valeurs de E'_1 (et de E_1) calculées à partir des résultats de pyrolyse de l'acétaldéhyde et celles évaluées par ce premier groupe de méthodes.

B. — Méthode de SZWARC.

Tout récemment (1953), de nouvelles évaluations de E'_1 ont été faites dans les cas de l'azométhane (46 Kcal) ⁹³ et du diacétylène (66 Kcal) ^{95 bis}, en étudiant, par la méthode dynamique, l'influence de la température sur la vitesse de décomposition thermique de ces substances en présence de toluène (méthode de SZWARC ⁹²).

Ces nouvelles valeurs de E'_1 sont incompatibles avec celles calculées à partir des résultats de pyrolyse induite de l'acétaldéhyde.

Dans ce qui suit, nous allons tenter d'expliquer ce désaccord.

1. Il est possible que les valeurs calculées de E'_1 (61 Kcal pour l'azométhane, 85 Kcal pour le diacétylène), soient systématiquement erronées **par excès** d'un peu plus de 6 Kcal (*) pour les raisons suivantes :

a) la pyrolyse de l'acétaldéhyde induite par l'azométhane ou par le diacétylène est légèrement inhibée par la paroi du vase-laboratoire et ceci d'autant plus que la température est plus basse ^{38, 74} ; ceci conduit dès lors à une évaluation de l'énergie d'activation globale de la réaction **homogène** légèrement erronée par excès et à une évaluation de E'_1 erronée du double.

b) Il n'est pas exclu qu'à basse température, l'azométhane inhibe légèrement la décomposition de l'acétaldéhyde induite par l'azométhane lui-même ; il a, en effet, été montré ^{97 bis} que la photolyse de l'acétaldéhyde à basse température est retardée par l'azométhane. Cette nouvelle complication introduirait également une erreur par excès dans la valeur calculée de E'_1 pour l'azométhane.

c) Notons enfin que la présence insidieuse de traces d'oxygène lors de la pyrolyse de CH_3CHO induite par l'azométhane (**) augmenterait la vitesse initiale de décomposition et ceci d'autant plus que la température est plus élevée ; ce phénomène perturbateur causerait donc, lui aussi, une erreur par excès dans l'évaluation de E'_1 .

2. Les valeurs de E'_1 déterminées par la méthode de SZWARC peuvent au contraire être erronées systématiquement **par défaut** de quelques Kcal pour les raisons suivantes :

a) les vitesses de décomposition ainsi mesurées directement ne représentent les vitesses de **décomposition monomoléculaire en radicaux libres** que si les deux conditions suivantes sont simultanément remplies dans ces expériences :

(*) Marge d'erreur évaluée en considérant seulement la dispersion des points expérimentaux.

(**) Il convient de remarquer, en effet, que l'étude expérimentale d'ALLEN et SICKMAN ³⁸ a été faite avant que soit découverte par LETORT ⁴⁷ l'influence accélératrice des traces d'oxygène sur la pyrolyse de l'acétaldéhyde.

α . la substance ne se décompose pas concomitamment par des processus (homogènes ou hétérogènes) donnant directement naissance à des produits moléculaires.

β . une décomposition en chaînes de la substance ne peut pas se propager dans le milieu réactionnel.

Si l'une au moins de ces conditions n'est pas pleinement satisfaite, l'énergie d'activation globale mesurée est inférieure à l'énergie d'activation E'_1 de la décomposition monomoléculaire en radicaux libres.

Or, il n'est pas sûr que ces deux conditions soient rigoureusement remplies dans les expériences de pyrolyse de l'azométhane ou du diacétylène en présence de toluène (*); en particulier, il n'est pas certain que la présence de toluène (inhibiteur) suffise à supprimer **complètement** les chaînes réactionnelles dans la pyrolyse du diacétylène⁹⁵.

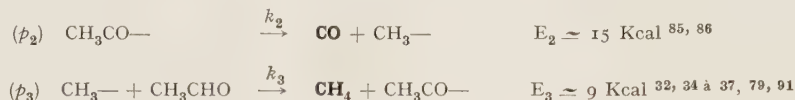
b) Ces décompositions en présence de toluène ont été étudiées par la méthode dynamique; il n'est dès lors pas exclu que la température moyenne du gaz dans le réacteur soit d'autant plus inférieure à celle du four que la température de ce dernier est plus élevée; ceci conduirait à une évaluation de la température moyenne du gaz légèrement erronée par excès et ceci d'autant plus que la température est plus forte.

En résumé, nous pensons que les valeurs de E'_1 (pour l'azométhane et le diacétylène) calculées à partir des résultats de pyrolyse induite de CH_3CHO sont erronées systématiquement **par excès** et que celles évaluées par la méthode de SZWARC le sont au contraire **par défaut**; il est dès lors vraisemblable que les valeurs réelles de E'_1 sont comprises entre les limites suivantes :

- pour l'azométhane : $50 < E'_1 \text{ Kcal} < 58$
- pour le diacétylène : $70 < E'_1 \text{ Kcal} < 80$

ANNEXE

Divers travaux conduisent à attribuer aux processus de propagation p_2 et p_3 les énergies d'activation approximatives suivantes :



Désignons par k_I ou k_{II} la constante de vitesse d'un processus mono- ou bi-particulaire respectivement et exprimons les concentrations en mole. (volume molaire)⁻¹ et le temps en seconde :

$$\begin{aligned} k_I &= 10^{n_I} \cdot e^{-E_I/RT} \text{ sec}^{-1} \\ k_{II} &= 10^{n_{II}} \cdot e^{-E_{II}/RT} \text{ vol mol. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \end{aligned}$$

Faute de connaissances précises concernant les « facteurs de fréquence » des réactions élémentaires, admettons, **en première approximation**, qu'avec les unités choisies, on a numériquement :

$$n_I \simeq n_{II} + 5 \quad (**) \quad (a)$$

Au cours du présent travail, nous avons par ailleurs été amené à conclure qu'à des températures supérieures à 500°K et pour des concentrations initiales d'acétaldéhyde de l'ordre de 0,1 à 1 mole. vol mol⁻¹, le paramètre $\gamma_0 = \frac{k_3 (\text{CH}_3\text{CHO})_0}{k_2}$ est petit devant 1.

Cette conclusion est **compatible** avec les énergies d'activation précitées et avec la relation approximative (a). On calcule, en effet, qu'à 500°K et pour $(\text{CH}_3\text{CHO})_0$ compris entre 0,1 et 1 mole. vol mol⁻¹, γ_0 est de l'ordre de 10⁻³; de plus γ_0 diminue lorsque la température augmente.

(*) L'évaluation des valeurs absolues des constantes de vitesse de décomposition (cf. Appendice II, p. 94.) semble confirmer cette opinion.

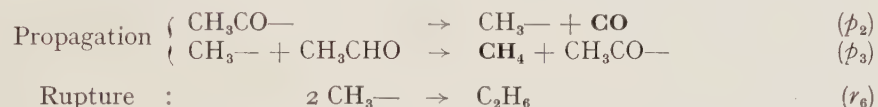
(**) La plupart des auteurs (cf., par ex. ^{13, 24}) posent, en effet, comme valeurs moyennes :

$$\begin{aligned} k_I &= 10^{14} \cdot e^{-E_I/RT} \text{ sec}^{-1} \\ k_{II} &= 10^9 \cdot e^{-E_{II}/RT} \text{ vol mol. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \end{aligned}$$

Conclusion de la deuxième partie.

Sur la base de nos propres résultats expérimentaux et de ceux de nombreux autres auteurs et contrairement aux opinions de MORRIS ⁵⁴ et d'HINSHELWOOD ⁹, les considérations développées dans la 2^e partie du présent travail nous amènent à conclure avec LETORT ⁵⁰ que la **pyrolyse normale** de CH_3CHO **pur** est une **réaction en chaînes de radicaux libres**, tout comme sa photolyse à « haute » température et sa pyrolyse induite par le peroxyde de di-butyle tertiaire, par l'azométhane ou par le diacétyle.

De plus, toutes ces réactions de décomposition de CH_3CHO gazeux, à l'instant initial, relèvent essentiellement du **même mécanisme** (aux processus d'initiation et de « transfert » près) :



A des températures inférieures à 500°K environ, la rupture des chaînes implique **en outre** le processus :



Quant aux processus d'initiation et de « transfert », ils sont évidemment fonctions du mode de décomposition homogène envisagé (cf. tableaux VIII et IX, p. 55 et 56).

TROISIÈME PARTIE

RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION
DU PROPIONALDÉHYDE GAZEUX

Chapitre I.

État du problème en 1946.

Au moment où nous avons entrepris le présent travail (1946), la **pyrolyse normale** du propionaldéhyde, contrairement à celle de CH_3CHO , avait été peu étudiée du point de vue cinétique.

1. Cette réaction a fait l'objet d'un travail préliminaire de HINSHELWOOD et THOMPSON (1926) ⁹⁸, puis d'une étude plus détaillée de WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD (1934) ⁹⁹.

Dans une ampoule « vide » en silice, la réaction est pratiquement homogène. Les produits principaux de décomposition sont CO et C_2H_6 , mais aux hautes températures (770-860°K) auxquelles ont travaillé ces auteurs, la réaction serait compliquée par la décomposition ultérieure de l'éthane formé. Les études cinétiques du laboratoire d'HINSHELWOOD sont essentiellement basées sur des mesures de temps t_{50} et t_{75} (*). Dans cette pyrolyse normale, le rapport t_{75}/t_{50} serait voisin de 2, c'est-à-dire que l'ordre n en fonction du temps serait sensiblement égal à 1. L'énergie d'activation globale, déterminée en étudiant l'influence de la température (770-860°K) sur t_{50} , varie avec la pression initiale P_0 : elle croît de 55 à 64 Kcal lorsque P_0 diminue de 400 à 40 mm Hg.

WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD ⁹⁹ concluent de ces résultats que la pyrolyse normale de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ est une **réaction moléculaire**, à laquelle participeraient en fait plusieurs processus quasi monomoléculaires.

Le mécanisme de pyrolyse du propionaldéhyde serait dès lors très différent de celui de décomposition thermique de l'acétaldéhyde.

2. Mais quelques autres travaux jettent le doute sur cette conclusion et plaident, au contraire, en faveur de l'interprétation de la pyrolyse normale de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ par un **mécanisme en chaînes par radicaux libres** :

- a) Le propionaldéhyde accélère notablement la vitesse de conversion para-ortho hydrogène ¹⁰⁰.
- b) L'iode « catalyse » la pyrolyse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ vers 620°K ^{44, 101}.
- c) La décomposition en chaînes de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ peut être initiée photochimiquement ^{32, 45}.
- d) NO ⁵⁵ et le propylène ⁵³ inhibent la pyrolyse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$.

3. Afin de trancher la question, il nous a paru utile de reprendre l'étude expérimentale des réactions de décomposition de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ sur de nouvelles bases, qui nous ont été suggérées par les considérations suivantes.

a) A la lumière des travaux de LETORT ⁵⁰ sur l'acétaldéhyde et de la discussion qu'il a donnée des différentes méthodes de détermination de l'ordre d'une réaction, étant donné, en outre, la complexité des produits de pyrolyse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, il semble encore plus indiqué dans ce cas que dans celui de l'acétaldéhyde, de s'intéresser, pour une étude cinétique, à la **vitesse initiale** de la réaction plutôt qu'aux durées t_{50} et t_{75} .

b) D'autre part, nous avons travaillé à des **températures plus basses** (690-770°K) que celles utilisées au laboratoire d'HINSHELWOOD (770-860°K), dans l'espoir de trouver un mélange moins complexe de produits de décomposition.

c) L'observation de l'effet inducteur de radicaux libres sur la décomposition d'une substance, s'il ne prouve pas à lui seul que la pyrolyse de la substance **pure** relève d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres, constitue néanmoins un argument sérieux en faveur de cette interprétation. Aussi avons-nous essayé d'induire la pyrolyse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ par les mêmes substances (peroxyde de dibutyle tertiaire et diacétyle) que celles que nous avons utilisées pour induire la pyrolyse de CH_3CHO .

(*) t_x désigne le temps auquel x % de propionaldéhyde sont décomposés.

Chapitre II.

Nouveaux résultats expérimentaux sur la pyrolyse (normale ou induite) du propionaldéhyde à des températures inférieures à 770°K.

Les expériences, que nous ont suggérées les considérations précédentes, ont été effectuées, entre 1949 et 1951, avec la collaboration de BOYER ; les résultats expérimentaux ont été exposés en détail en 1951-52 ¹⁰² ; nous n'en donnerons ici qu'un résumé.

A. — Pyrolyse normale du propionaldéhyde entre 690 et 770°K.

Dans une ampoule « vide » (surface/volume = 1,24 cm⁻¹) en Pyrex, la réaction est pratiquement homogène et, comme prévu, donne naissance, à ces basses températures, à un mélange sensiblement équimoléculaire CO + C₂H₆ (cf. tableau XIII).

TABLEAU XIII.

P ₀ ≈ 200 mm Hg. ARRÊT DE LA PYROLYSE A 15 % DE DÉCOMPOSITION							
	Exp. n°	T°K	CO %	C ₂ H ₆ %	CH ₄ %	C ₂ H ₄ %	H ₂ %
Présent travail	1	700	50,2	47,6	<0,1	1	1,1
	2	716	50,0	47,0	0,4	1,5	1,1
	3	759	49,2	45,4	0,8	2,8	1,7
D'après W. F. et H. ⁹⁹		822	49	28	6,5	6	3

Entre 690 et 770°K et pour des pressions initiales comprises entre 100 et 250 mm Hg, la vitesse initiale de pyrolyse normale du propionaldéhyde peut être représentée par la relation :

$$V_0 = - \left[\frac{d(C_2H_5CHO)}{dt} \right]_0 = 1,45 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{50.300}{1,98 T}} (C_2H_5CHO)_0^{3/2} \quad (30)$$

les concentrations étant exprimées en mole . (volume molaire)⁻¹ et le temps en minute.

Remarque. — En faisant appel à la technique de « prépyrolyse » ⁷³, nous nous sommes assurés que le propionaldéhyde, tel que nous l'avons purifié, était exempt d'impuretés accélératrices ou inhibitrices.

B. — Accélération par le diacétyle de la pyrolyse du propionaldéhyde entre 690 et 770°K.

L'addition de petites quantités de diacétyle accélère la décomposition thermique du propionaldéhyde entre 690 et 770°K. Donnons un exemple :

		VITESSE INITIALE (mm Hg. min ⁻¹)
T = 734°K	C ₂ H ₅ CHO pur	0,74
P ₀ = 180 mm Hg	C ₂ H ₅ CHO + 0,61 % de diacétyle	2,4

Nous avons alors étudié systématiquement cette réaction accélérée, entre 690 et 770°K, c'est-à-dire dans le même domaine de température que celui où nous avons étudié la pyrolyse de C₂H₅CHO pur, afin de pouvoir comparer ces deux réactions.

Le rapport des concentrations initiales de diacétyle et de propionaldéhyde a toujours été compris entre 0,1 et 3 % en volume.

Dans une ampoule « vide » en Pyrex, la réaction est sensiblement homogène et l'analyse des gaz de décomposition est très voisine de celle obtenue dans la pyrolyse normale de C₂H₅CHO (cf. tableau XIV).

TABEAU XIV.

P ₀ ≃ 180 mm Hg. ARRÊT DE LA PYROLYSE A 21 % D'ALDÉHYDE DÉCOMPOSÉ							
Exp. n°	T°K	% diacétyle	CO %	C ₂ H ₆ %	CH ₄ %	C ₂ H ₄ %	H ₂ %
4	698	0,9	50,8	46,5	0,7	1	1
5	700	4,2	50,1	45,5	1,1	2	1,1
6	760	0,9	49,1	44,6	1	3	2,2

Désignant, toutes autres choses égales d'ailleurs, par V₀ la vitesse initiale de pyrolyse de C₂H₅CHO pur et par V''₀ la vitesse initiale de pyrolyse de C₂H₅CHO en présence d'une petite quantité de diacétyle, nos résultats expérimentaux sont bien représentés par la relation :

$$V''_0 = (V_0^2 + V_0'^2)^{1/2}$$

avec :

$$V_0 = 1,45 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{50.300}{1,98 T}} (C_2H_5CHO)_0^{3/2}$$

et

$$V'_0 = 1,78 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{52.000}{1,98 T}} (\text{diacétyle})_0^{1/2} (C_2H_5CHO)_0^1 \quad (31)$$

les concentrations étant exprimées en mole . (volume molaire)⁻¹ et les vitesses en mole C₂H₅CHO . (volume molaire)⁻¹ . min⁻¹.

Essais d'induction, par le peroxyde de di-butyle tertiaire, de la pyrolyse du propionaldéhyde vers 450°K.

Nous avons observé, à 439°K et à 453°K, une décomposition du propionaldéhyde, induite par addition de quelques % de peroxyde de d. b. t.

Exemple.

T = 439°K		
P ₀ C ₂ H ₅ CHO (mm Hg)	p ₀ PEROXYDE (mm Hg)	ΔP FINAL (APRÈS PYRO- LYSE INDUITE) (mm Hg)
144	2,35	18
125	2,05	17
150	3,8	21

Dans les conditions précédentes, chaque molécule de peroxyde provoque, au total, la décomposition induite de trois à sept molécules C_2H_5CHO . Dans les mêmes conditions, il y aurait eu quatre à cinq fois plus d'aldéhyde acétique décomposé ⁷⁶ (*).

Par suite de la difficulté de mesurer avec précision la vitesse initiale d'un effet inducteur aussi faible, il serait vain d'en faire l'étude quantitative.

*
* *

Les résultats du laboratoire d'HINSHELWOOD ^{98, 99} sur la pyrolyse normale de C_2H_5CHO entre 770 et 870°K laissent croire que cette réaction est fort différente de la décomposition thermique de CH_3CHO ⁵⁰.

Nos résultats entre 690 et 770°K montrent, au contraire, que les réactions de pyrolyse (normale ou induite par le diacétyl) de C_2H_5CHO sont très analogues aux réactions correspondantes de CH_3CHO : la décomposition de ces deux aldéhydes donne essentiellement un mélange sensiblement équimoléculaire de deux gaz ($CH_3CHO = CO + CH_4$; $C_2H_5CHO = CO + C_2H_6$), les ordres des vitesses initiales de décomposition sont égaux et les énergies d'activation globales sont très voisines (50 Kcal environ).

Dans le chapitre III, nous chercherons à établir les mécanismes de décomposition de C_2H_5CHO à l'instant initial en nous basant uniquement sur les résultats simples obtenus à des températures inférieures à 770°K (nos expériences et quelques travaux de photolyse). Cette discussion se trouvera considérablement simplifiée du fait du comportement très analogue des aldéhydes acétique et propionique, à ces relativement basses températures.

Au chapitre IV, nous montrerons qu'en fait les résultats d'HINSHELWOOD et coll. sont compatibles avec les nôtres : la divergence apparente entre ces deux groupes d'expériences tient seulement à une détermination incorrecte de l'ordre chez WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD ⁹⁹ et au fait qu'aux températures élevées utilisées par ces auteurs, l'instabilité thermique du radical C_2H_5- ($\rightarrow C_2H_4 + H-$) introduit une complication importante dans le mécanisme de décomposition de C_2H_5CHO .

(*) Dans une courte note, RICE et SICKMAN ¹⁰³ signalent que l'azométhane permet également d'induire la pyrolyse de C_2H_5CHO vers 550°K ; ici encore, le nombre de molécules d'aldéhyde décomposées au total par molécule d'inducteur initialement ajouté est beaucoup plus faible avec le propionaldéhyde qu'avec l'acétaldéhyde.

Chapitre III.

Comparaison des diverses réactions de décomposition du propionaldéhyde entre 520 et 770°K. Leur mécanisme à l'instant initial.

L'étude comparative, dans un même domaine de température (690-770°K), de la pyrolyse normale de C_2H_5CHO et de sa pyrolyse accélérée par le diacétyl nous a montré que ces deux réactions donnent naissance aux mêmes produits de décomposition (essentiellement $CO + C_2H_6$) et que leurs vitesses initiales V_o et V''_o peuvent être représentées par des expressions des formes suivantes :

$$V_o = A_o \cdot e^{-E/RT} (C_2H_5CHO)_0^{3/2}$$

$$V''_o = (V_o^2 + V'_o{}^2)^{1/2}$$

avec :

$$V'_o = A'_o \cdot e^{-E'/RT} (\text{diacétyl})_0^{1/2} (C_2H_5CHO)_0^1$$

(E et E' voisins de 51 Kcal).

Ces faits ne nous permettent pas de souscrire à l'interprétation de la pyrolyse normale de C_2H_5CHO par un mécanisme moléculaire, comme l'ont suggéré HINSHELWOOD et coll. ⁹⁹.

Ils conduisent au contraire à interpréter ces deux réactions (pyrolyse normale et pyrolyse induite par le diacétyl) par un **mécanisme en chaînes**, dans lequel les radicaux C_2H_5CO- et C_2H_5- seraient porteurs de chaînes, tout comme les radicaux CH_3CO- et CH_3- dans les réactions de décomposition de l'acétaldéhyde. Nos résultats sont compatibles avec l'hypothèse que l'addition de petites quantités de diacétyl provoque seulement l'apparition d'un second processus d'initiation des chaînes.

Rappelons qu'en 1946, plusieurs travaux ^{32, 44, 45, 53, 55, 100, 101} mettaient déjà en doute les conclusions d'HINSHELWOOD et coll.

Quant à l'hypothèse d'un **dualisme de mécanismes** (mécanisme moléculaire et mécanisme en chaînes), elle ne nous paraît, ni compatible avec nos résultats expérimentaux, ni nécessaire pour interpréter les résultats de PATAT et SACHSSE ¹⁰⁰, ni indispensable pour rendre compte de l'inhibition partielle de la pyrolyse de C_2H_5CHO par NO ⁵⁵ ou par le propylène ⁵³, ceci pour les mêmes raisons que celles invoquées à propos de l'acétaldéhyde.

*
* * *

Les expériences que nous avons effectuées en collaboration avec BOYER nous ont permis de déterminer les caractéristiques cinétiques, à l'instant initial, de la pyrolyse normale de C_2H_5CHO et de sa pyrolyse induite par le diacétyl, entre 690 et 770°K. Ces données sont groupées dans le tableau XV.

TABLEAU XV.

	TEMPÉRATURE °K	ORDRE par rapport à (C_2H_5CHO) ₀	ÉNERGIE D'ACTIVATION GLOBALE (Kcal)	AUTEURS
PHOTOLYSE à « haute » température	520-720	$n_{oph} = 1$	$E_{ph} = 10$	d'après DODD ¹⁰⁵ , MITCHELL et HINSHELWOOD ⁴⁵
PYROLYSE INDUITE par le diacétyl	690-770	$n'_o = 1$	$E' = 52$	BOYER et NICLAUSE ¹⁰²
PYROLYSE NORMALE	690-770	$n_o = 3/2$	$E = 50,3$	BOYER et NICLAUSE ¹⁰²

La **photolyse** de C_2H_5CHO a été étudiée par d'autres auteurs.

La méthode des miroirs a permis d'y détecter des radicaux libres ¹⁰⁴. Elle est inhibée à 573°K par NO ⁴⁵, ainsi d'ailleurs que par le propylène et l'isobutylène ³³ (avec polymérisation induite simultanée de ces oléfines). Deux travaux seulement traitent de la photolyse (3132 Å) de C_2H_5CHO pur à « haute » température (520-720°K) :

a) MITCHELL et HINSHELWOOD ⁴⁵ ont étudié sommairement cette réaction en 1937. Pour une intensité lumineuse absorbée totale de 16.10^{-9} Einstein. sec⁻¹, le rendement quantique est voisin de 6 à 573°K et pour une pression initiale de 200 mm Hg. La vitesse initiale de photolyse serait donnée par l'expression :

$$-\left[\frac{d(C_2H_5CHO)}{dt}\right]_0 = K_{ph} I_a^{1/2} (C_2H_5CHO)_0$$

L'énergie d'activation globale serait de « 6,5 Kcal environ ». En fait, les résultats expérimentaux de MITCHELL et HINSHELWOOD sont mieux représentés par la relation :

$$-\left[\frac{d(C_2H_5CHO)}{dt}\right]_0 = I_a + K I_a^{1/2} (C_2H_5CHO)_0$$

K variant alors avec la température comme la fonction $e^{-E_{ph}/RT}$, avec $E_{ph} > 7$ Kcal.

b) Tout récemment (1952), DODD ¹⁰⁵ a étudié à nouveau cette réaction. Sa vitesse initiale obéirait à l'équation :

$$-\left[\frac{d(C_2H_5CHO)}{dt}\right]_0 = (K_1 + K_2) I_a^{1/2} (C_2H_5CHO)_0$$

$$\text{avec } K_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{14.400}{RT}}$$

$$\text{et } K_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{3.300}{RT}}$$

En fait, les résultats expérimentaux de DODD sont aussi bien représentés par la relation plus simple :

$$-\left[\frac{d(C_2H_5CHO)}{dt}\right]_0 = I_a + K I_a^{1/2} (C_2H_5CHO)_0$$

K variant alors avec la température comme la fonction $e^{-E_{ph}/RT}$, avec $E_{ph} = 10$ Kcal (cf. fig. 3).

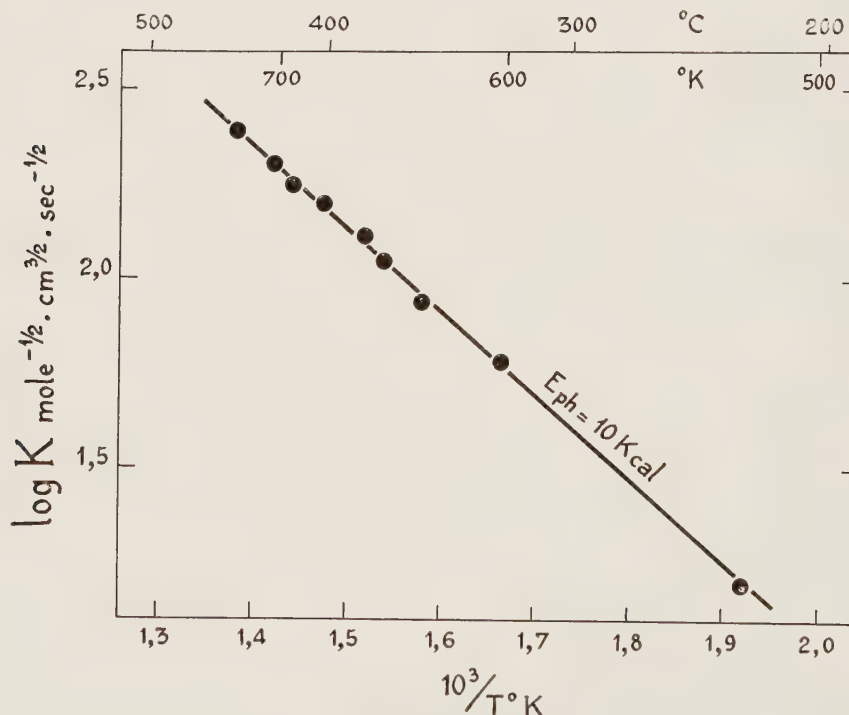


FIG. 3. — Détermination de l'énergie d'activation de la photolyse en chaînes du propionaldéhyde d'après les résultats expérimentaux de DODD (1952).

$$I_a \simeq 10^{-11} \text{ Einstein} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$$

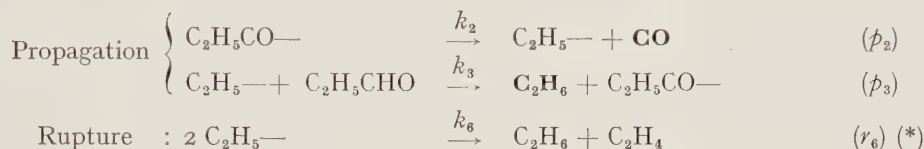
$$(C_2H_5CHO)_0 = 0,222 \cdot 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$$

L'ensemble des travaux précités montre que la **photolyse de C_2H_5CHO à « haute » température** (520-720°K) est une **réaction en chaînes** et que, lorsque celles-ci sont suffisamment longues, la vitesse initiale de photolyse est sensiblement donnée par la relation :

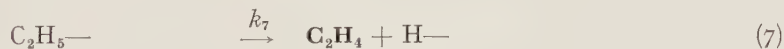
$$V_{pho} = A.e^{-\frac{10.000}{RT}} \cdot I_a^{1/2} (C_2H_5CHO)_0 \quad (32)$$

Les caractéristiques cinétiques ainsi déterminées pour cette réaction figurent également dans le tableau XV. Comme c'était déjà le cas pour CH_3CHO , V_{pho} est proportionnel à $I_a^{1/2}$ et V'_0 à $(diacétyl)_0^{1/2}$; les ordres par rapport à $(C_2H_5CHO)_0$ des trois réactions sont égaux aux ordres par rapport à $(CH_3CHO)_0$ des trois réactions correspondantes de l'acétaldéhyde (cf. tableaux VII et XV) ; enfin, les énergies d'activation globales sont voisines de celles rencontrées avec CH_3CHO (cf. tableaux XII et XV). C'est dire la grande analogie de comportement de C_2H_5CHO et de CH_3CHO .

On est ainsi amené à conclure qu'à l'instant initial, ces trois réactions de décomposition en chaînes de C_2H_5CHO gazeux relèvent très vraisemblablement du **même mécanisme** (aux processus d'initiation et de « transfert » près) :

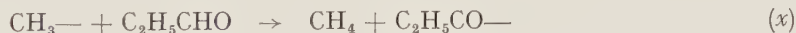


Rappelons, par ailleurs, que dans la pyrolyse (normale ou accélérée par le diacétyl) de C_2H_5CHO entre 690 et 770°K, nous avons décelé la formation de petites quantités d'hydrogène. Des proportions plus importantes de ce gaz ont été trouvées par HINSHELWOOD et coll. dans la pyrolyse normale à plus haute température. Pour ces auteurs, H_2 et C_2H_4 proviendraient d'une décomposition secondaire de l'éthane formé. Mais comme la pyrolyse de l'éthane passe très vraisemblablement par le stade C_2H_5- et comme la décomposition de ce radical est certainement beaucoup plus facile que celle de la molécule C_2H_6 , nous pensons que H_2 provient plutôt des processus suivants (d'importances secondaires à des températures inférieures à 770°K) :

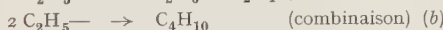
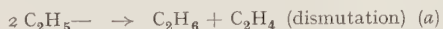


Par conséquent, H_2 prendrait naissance dans le processus 8 et C_2H_4 proviendrait des processus r_6 et 7.

Enfin, la présence de traces de méthane parmi les produits de décomposition de C_2H_5CHO peut être interprétée par le processus :



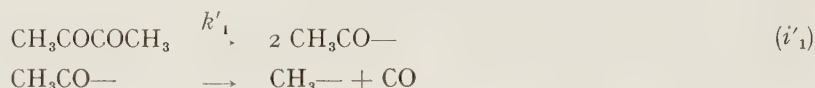
(*) La nature des produits de réaction entre deux radicaux C_2H_5- est encore fortement controversée (cf. la revue critique récente de IVIN, WIJNEN et STEACIE ¹⁰⁶) et il est pratiquement impossible, à l'heure actuelle, de choisir entre les deux processus :



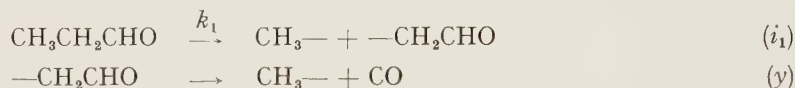
Le fait que nous n'ayons pas réussi à déceler de traces de butane parmi les produits de décomposition de C_2H_5CHO entre 690 et 770°K nous incite à préférer le processus (a) au processus (b) à ces températures. Il convient toutefois de ne pas accorder trop de poids à cet argument, par suite de la difficulté de déceler (par nos méthodes analytiques) des traces de butane dans un mélange contenant à la fois : C_2H_5CHO , CO , C_2H_6 , C_2H_4 , H_2 et CH_4 .

Seule, une analyse au spectromètre de masse permettrait sans doute de répondre à cette question.

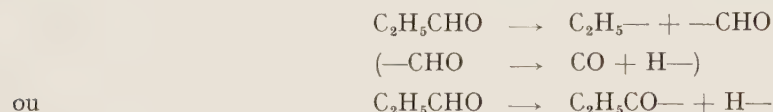
les radicaux $\text{CH}_3\text{—}$ provenant de la décomposition primaire du diacétyle (pyrolyse induite) :



ou d'un processus primaire de décomposition du propionaldéhyde (pyrolyse normale) :



Ceci n'exclut toutefois pas l'éventualité d'une participation à l'initiation des chaînes de la pyrolyse normale, d'un second processus :



si l'un de ces processus a une énergie d'activation voisine de celle du processus i_1 .

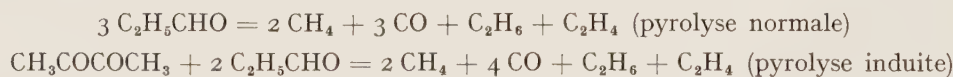
Les processus de propagation p_2 et p_3 rendent compte de l'équation stœchiométrique principale (entre 690 et 770°K), qui décrit l'aspect analytique essentiel de la réaction globale :



Les processus p_2 , 7 et 8 interprètent l'équation stœchiométrique secondaire :



Enfin, l'ensemble des processus d'initiation (i_1 ou i'_1), de « transfert » et de rupture (r_6) rend compte des équations stœchiométriques des appendices :



Contrôle analytique.

Si, comme nous le pensons, la pyrolyse (normale ou induite) de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ donne uniquement naissance à CO , C_2H_6 , C_2H_4 , H_2 et CH_4 , la stœchiométrie impose les relations suivantes entre les pourcentages de ces différents gaz de décomposition :

$X = Y = Z$ pour la pyrolyse normale

$X = Y' = Z'$ pour la pyrolyse induite par le diacétyle

en posant :

$$\begin{array}{l} X = \% \text{CO} \\ Y = \% \text{C}_2\text{H}_6 + \% \text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \% \text{CH}_4 \\ Z = \% \text{C}_2\text{H}_6 + \% \text{H}_2 + \% \text{CH}_4 \\ Y' = \% \text{C}_2\text{H}_6 + \% \text{C}_2\text{H}_4 + \% \text{CH}_4 \\ Z' = \% \text{C}_2\text{H}_6 + \% \text{H}_2 + \frac{3}{2} \% \text{CH}_4 \end{array}$$

Compte tenu de la précision des méthodes analytiques que nous avons utilisées, nos résultats expérimentaux sont compatibles avec les relations précédentes (cf. tableaux XVI et XVII).

TABLEAU XVI.

PYROLYSE NORMALE DE C ₂ H ₅ CHO			
Exp. n° (*)	X %	Y %	Z %
1	50,2	48,6	48,8
2	50,0	48,7	48,5
3	49,2	48,6	47,9

(*) Cf. tableau XIII.

TABLEAU XVII.

PYROLYSE DE C ₂ H ₅ CHO INDUITE PAR LE DIACÉTYLE			
Exp. n° (**)	X %	Y' %	Z' %
4	50,8	48,2	48,5
5	50,1	48,6	48,2
6	49,1	48,6	48,3

(**) Cf. tableau XIV.

La vitesse initiale de décomposition en chaînes longues de C₂H₅CHO, calculée à partir du mécanisme proposé, s'écrit :

$$-\left[\frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})}{dt}\right]_0 = \frac{(v_i)_0^{1/2}}{k_6^{1/2}} \left[k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0 + k_7 \right] \quad (33)$$

en désignant par $(v_i)_0$ la vitesse initiale du processus d'initiation des chaînes.

Le fait que, dans nos expériences, les gaz de décomposition ne contiennent que de petites quantités de C₂H₄ et de H₂ indique qu'à des températures inférieures à 770°K et à des pressions initiales supérieures à 100 mm Hg, k_7 est petit devant $k_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0$, c'est-à-dire que la plupart des radicaux C₂H₅— réagissent suivant le processus p_3 avant de se décomposer (processus 7).

Cette interprétation est compatible avec les évaluations actuelles des vitesses absolues des processus p_3 et 7 (cf. Annexe, p. 81).

Dans ces conditions expérimentales, on aurait donc :

$$-\left[\frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})}{dt}\right]_0 = \mathcal{V}_0 = \frac{(v_i)_0^{1/2}}{k_6^{1/2}} k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0 \quad (34)$$

c'est-à-dire :

$$\text{pour la photolyse à « haute » température : } \mathcal{V}_{ph} = \frac{k_3}{k_6^{1/2}} I_a^{1/2} (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0 \quad (35)$$

$$\text{pour la pyrolyse induite : } \mathcal{V}_0 = k_3 \left(\frac{k'_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{diacétyle})_0^{1/2} (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0 \quad (36)$$

$$\text{pour la pyrolyse normale : } \mathcal{V}_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0^{3/2} \quad (37)$$

Ces expressions rendent bien compte des ordres observés et conduisent aux relations suivantes entre les énergies d'activation :

$$E_{ph} = E_3 - \frac{1}{2} E_6 = 10 \pm 1 \text{ Kcal}$$

$$E' = E_3 + \frac{1}{2} (E'_1 - E_6) = 52 \pm 2 \text{ Kcal}$$

$$E = E_3 + \frac{1}{2} (E_1 - E_6) = 50,3 \pm 2 \text{ Kcal}$$

On en déduit :

$$E_1 = 80 \pm 6 \text{ Kcal}$$

pour le processus primaire de décomposition de C_2H_5CHO en radicaux libres, valeur en excellent accord avec celle (78 à 82 Kcal) suggérée par RICE et RICE ¹⁰⁷ et très voisine de celle (78 ± 6 Kcal) déterminée pour le processus correspondant de CH_3CHO (cf. 2^e partie) ;

$$\text{et } E'_1 = 84 \pm 6 \text{ Kcal}$$

pour la dissociation de la molécule de diacétyle en radicaux libres, valeur qui est en bon accord avec celle (85 ± 6 Kcal) déduite des expériences de décomposition (photochimique ou induite par le diacétyle) de CH_3CHO (cf. 2^e partie).

Enfin, le processus de propagation p_3 nécessiterait une énergie d'activation de 10 ± 1 Kcal, valeur très voisine de l'énergie d'activation (9 ± 1 Kcal) du processus correspondant de CH_3CHO .

*
*
*

L'ensemble des résultats précités souligne la **grande analogie** entre les réactions de décomposition de C_2H_5CHO (à des températures inférieures à 770°K) et les réactions correspondantes de CH_3CHO . Mais, **dans la photolyse ou dans l'une quelconque des pyrolyses induites** de ces aldéhydes, toutes autres choses égales par ailleurs, les chaînes sont **moins longues avec le propionaldéhyde qu'avec l'acétaldéhyde**. En effet :

a) Vers 600°K, le rendement quantique de la photolyse de C_2H_5CHO est 5 à 10 fois plus petit que celui de décomposition photochimique de CH_3CHO ^{32, 33}.

b) Vers 450°K, le peroxyde de di-butyle tertiaire induit des chaînes 4 à 5 fois plus courtes dans le cas de C_2H_5CHO que dans celui de CH_3CHO ¹⁰² ; de même, les chaînes induites vers 550°K par l'azométhane sont plus courtes avec C_2H_5CHO qu'avec CH_3CHO ¹⁰³.

c) La vitesse initiale de décomposition induite par le diacétyle est 4 à 5 fois plus petite avec C_2H_5CHO qu'avec CH_3CHO (cf. fig. 4).

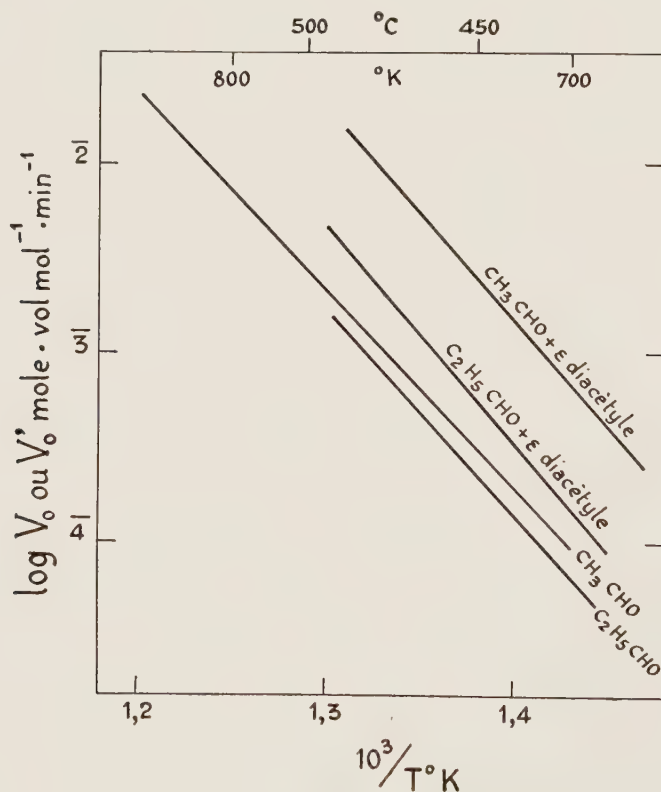


FIG. 4. — Influence de la température sur la vitesse initiale de pyrolyse (normale ou induite par le diacétyle) des aldéhydes acétique et propionique.

$$(\text{aldéhyde})_0 = 8,32 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{vol}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\text{diacétyle})_0 = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ mole} \cdot \text{vol}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette différence dans les longueurs de chaînes entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ et CH_3CHO est nécessairement due à l'une au moins des trois causes suivantes :

- a) L'énergie d'activation E_3 du processus de propagation p_3 est plus forte pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (10 ± 1 Kcal) que pour CH_3CHO (9 ± 1 Kcal).
- b) Le « facteur stérique » du processus p_3 est plus petit pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ que pour CH_3CHO .
- c) Le « facteur stérique » du processus de rupture r_6 est plus grand (plus voisin de 1) pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ($2 \text{ C}_2\text{H}_5 \rightarrow$) que pour CH_3CHO ($2 \text{ CH}_3 \rightarrow$).

Chapitre IV.

Confirmation du mécanisme proposé : pyrolyse normale du propionaldéhyde à haute température ($T > 770^\circ\text{K}$).

Rappelons que le mécanisme que nous avons proposé conduit à l'expression générale suivante pour la vitesse initiale de décomposition en chaînes longues de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$:

$$-\left[\frac{d(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})}{dt}\right]_0 = \frac{(v_i)_0^{1/2}}{k_6^{1/2}} \left[k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0 + k_7 \right] \quad (33)$$

D'après nos résultats expérimentaux, à des températures inférieures à 770°K et à des pressions initiales supérieures à 100 mm Hg, $\frac{k_7}{k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0}$ serait petit devant 1.

Nous avons vu que E_3 est voisin de 10 Kcal ; E_7 est certainement plus élevé et serait de l'ordre de 39 Kcal ^{10, 108}.

C'est dire que le rapport $\frac{k_7}{k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0}$ augmente lorsque la température croît. On s'attend donc à ce qu'à haute température, k_7 devienne du même ordre de grandeur que $k_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0$; alors C_2H_4 et H_2 deviendraient des produits de décomposition importants et les concentrations relatives de ces gaz, par rapport à C_2H_6 , seraient d'autant plus élevées que la température serait plus forte et la concentration initiale de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ plus faible ; de plus, la vitesse initiale n'admettrait plus un ordre défini par rapport à $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0$, ni une énergie d'activation globale définie.

En particulier, la vitesse initiale de **pyrolyse normale à haute température**, s'écrirait :

$$V_0 = \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [k_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0 + k_7] (\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})_0^{1/2} \quad (38)$$

L'ordre apparent à haute température serait donc compris entre $3/2$ et $1/2$; dans un domaine déterminé de concentrations initiales, il serait d'autant plus inférieur à $3/2$ que la température serait plus élevée.

Quant à l'énergie d'activation apparente, elle serait comprise entre $E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E_6)$ et $E_7 + \frac{1}{2}(E_1 - E_6)$, c'est-à-dire, entre 50 et 79 Kcal ; dans un domaine donné de température, elle serait d'autant plus supérieure à 50 Kcal que la concentration initiale serait plus basse.

Tels sont les faits que le mécanisme proposé laisse attendre pour la pyrolyse normale de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ à haute température. Comme nous allons le voir, les résultats expérimentaux acquis dans deux travaux sur cette réaction sont en plein accord avec ces prévisions et apportent par suite une nouvelle confirmation importante du mécanisme proposé.

1. — Examen des résultats expérimentaux de Winkler, Fletcher et Hinshelwood sur la pyrolyse normale de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ entre 770 et 860°K .

Rappel : relation entre V_0 , $(M)_0$ et t_{50} dans une pyrolyse normale.

Désignons par : V_0 la vitesse initiale
 $(M)_0$ la concentration initiale de la substance organique
 t_{50} le temps de demi-décomposition
 n l'ordre « en fonction du temps »
 n_0 l'ordre « en fonction des données initiales ».

On a :

$$V_0 = m \frac{(M)_0}{t_{50}}$$

avec

$$m = \frac{2^n - 1}{n - 1}, \text{ si } n \neq 1$$

ou

$$m = \log_e 2, \text{ si } n = 1$$

Sur la figure 5, nous avons porté les valeurs de $\log \frac{(C_2H_5CHO)_0}{t_{50}}$ tirées du travail de WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD ⁹⁹ en fonction de $\log (C_2H_5CHO)_0$.

On constate qu'à chaque température, $\log \frac{(C_2H_5CHO)_0}{t_{50}}$ varie linéairement avec $\log (C_2H_5CHO)_0$. Si l'ordre n est indépendant de $(C_2H_5CHO)_0$, ce que semblent indiquer les résultats de W. F. et H., les pentes des droites de la figure 5 donnent l'ordre n_0 de la réaction.

Aux deux plus basses températures (772 et 782°K) explorées par ces auteurs, l'ordre n_0 est égal à 3/2 en accord avec nos expériences entre 690 et 770°K.

Par contre, à plus haute température, l'« ordre n_0 » est inférieur à 3/2 (cf. fig. 6) et décroît systématiquement quand la température croît (*), en accord avec les prévisions du mécanisme que nous avons proposé.

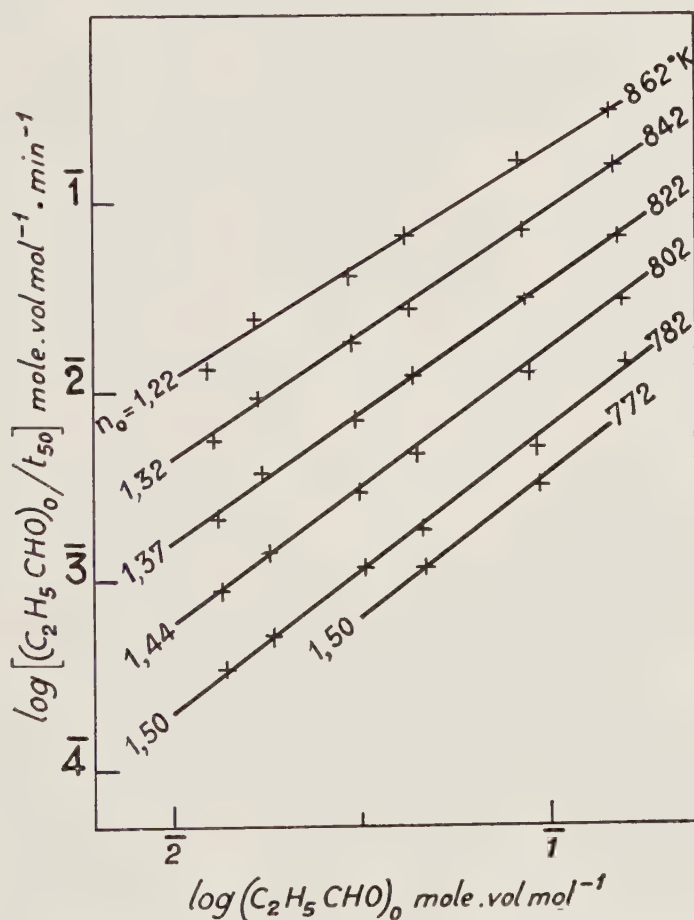


FIG. 5. — Détermination de l'« ordre initial » de la pyrolyse normale du propionaldéhyde à partir des résultats expérimentaux de WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD (1934).

(*) Les quelques vitesses initiales rapportées par HINSHELWOOD et THOMPSON ⁹⁸ mettent également ces faits en évidence.

Par ailleurs, d'après les résultats expérimentaux d'HINSHELWOOD et THOMPSON ⁹⁸ et de W. F. et H. ⁹⁹, le rapport t_{75}/t_{50} est voisin de 2,1 ; par conséquent, l'« ordre n » est lui aussi compris entre 3/2 et 1 (*), c'est-à-dire voisin de l'« ordre n_0 ». Admettons, en première approximation, que l'on a : $n = n_0$ (**). Il est dès lors possible de calculer, à partir des résultats de W. F. et H. et des pentes des droites de la figure 5, la valeur de la vitesse initiale de pyrolyse normale :

$$V_0 = m \frac{(C_2H_5CHO)_0}{t_{50}} \quad \left(\text{avec } m = \frac{2^{n-1} - 1}{n - 1} \right)$$

aux différentes températures explorées par ces auteurs et pour les trois concentrations initiales suivantes (prises arbitrairement comme exemples) :

$$\begin{array}{ll} 20,0 \cdot 10^{-2} \text{ mole . volume molaire}^{-1} & \\ 8,32 \cdot 10^{-2} & \text{---} \\ 1,0 \cdot 10^{-2} & \text{---} \end{array}$$

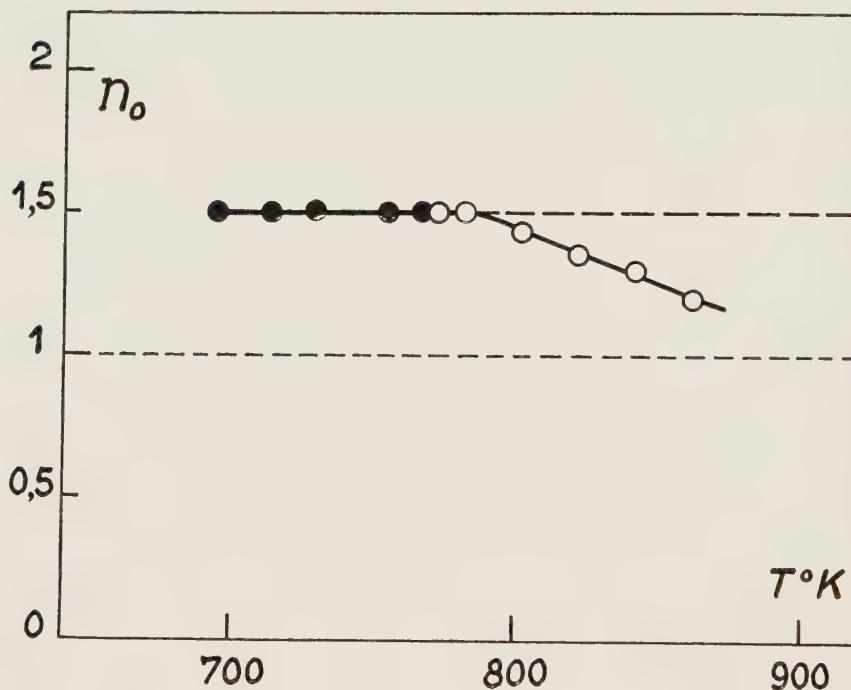


FIG. 6. — Influence de la température sur l'« ordre initial » de la pyrolyse normale du propionaldéhyde

● d'après BOYER et NICLAUSE (1951-52)

○ d'après WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD (1934).

Les valeurs ainsi déterminées pour V_0 montrent clairement (cf. fig. 7 et 8) que « l'énergie d'activation moyenne » de la réaction, entre 770 et 860°K, augmente lorsque la concentration initiale de C_2H_5CHO diminue, en accord avec les prévisions du mécanisme proposé.

De plus, les valeurs ainsi déterminées pour cette énergie d'activation sont compatibles avec les deux valeurs limites prévues d'environ :

50 Kcal (à très forte concentration initiale)
79 Kcal (à très faible concentration initiale).

(*) $t_{75}/t_{50} = 2$ signifie $n = 1$; $t_{75}/t_{50} = 2,4$ signifie $n = 3/2$.

(**) Les conclusions auxquelles nous allons aboutir ne seraient pratiquement pas modifiées si cette relation ($n = n_0$) n'est pas rigoureusement exacte.

Sur le graphique de la figure 7, nous avons également porté les valeurs de V_0 que nous avons mesurées avec BOYER¹⁰² pour une concentration initiale de $8,32 \cdot 10^{-2}$ mole. vol mol⁻¹, entre 690 et 770°K, domaine de température où l'énergie d'activation (50,3 Kcal) est indépendante de la concentration initiale et l'ordre n_0 (3/2) de la température. On constate un bon accord, en valeur absolue, vers 770°K, entre les vitesses initiales calculées d'après les résultats de W. F. et H. et celles que nous avons mesurées.



FIG. 7. — Influence de la température sur la vitesse initiale de pyrolyse normale du propionaldéhyde

● d'après BOYER et NICLAUSE (1951-52)

+ d'après WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD (1934)

Notons, enfin, que d'après les résultats analytiques de W. F. et H. et **conformément aux prévisions de notre mécanisme**, la **proportion relative de C_2H_4 ou de H_2 par rapport à C_2H_6 est beaucoup plus forte à 822°K que dans nos expériences à plus basse température (690-770°K)**, ceci d'autant plus que la concentration initiale de C_2H_5CHO est plus basse.

Mais, par suite de l'incertitude, en valeur absolue, des résultats analytiques de W. F. et H. (*), il serait illusoire de chercher à voir si les chiffres rapportés sont compatibles avec la relation $X = Y = Z$ (cf. p. 72) imposée par la stœchiométrie si CO , C_2H_6 , C_2H_4 , H_2 et CH_4 sont les seuls produits de décomposition de C_2H_5CHO .

(*) D'après ces auteurs, le fait que le total des % indiqués pour les produits analysés ne s'élève qu'à 93 % environ serait dû aux causes d'erreurs suivantes : « in addition to the products indicated, the residues include the small amount (1-2 %) of aldehyde vapour remaining undecomposed and uncondensed and a small constant proportion of air introduced, in sampling, from a capillary tube, which it was not expedient to evacuate completely ».

2. — Nouvelles expériences de pyrolyse de C_2H_5CHO à haute température (vers 1.200°K).

Des expériences récentes ¹⁰⁹ (*) de pyrolyse de C_2H_5CHO vers 1.200°K et 200 mm Hg de pression initiale montrent que les caractéristiques de la réaction sont encore conformes aux prévisions de notre schéma cinétique.

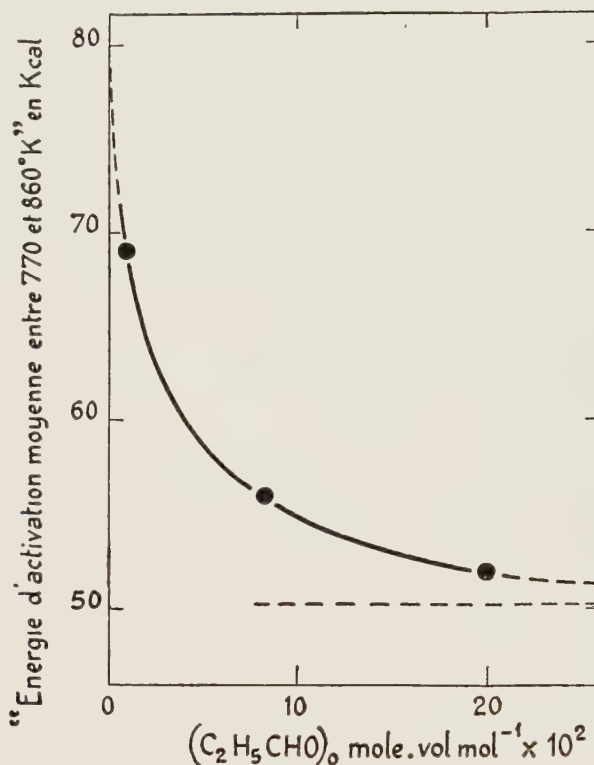


FIG. 8. — Influence de la concentration initiale sur l'« énergie d'activation moyenne entre 770 et 860°K » de la pyrolyse normale du propionaldéhyde, d'après les résultats expérimentaux de WINKLER, FLETCHER et HINSHELWOOD (1934).

a) Pendant les stades initiaux de la pyrolyse (taux de décomposition au plus égal à 5 %), les produits de décomposition de C_2H_5CHO sont encore constitués de CO, C_2H_6 , C_2H_4 , H_2 et CH_4 ; mais la proportion de C_2H_4 ou de H_2 est alors du même ordre de grandeur que celle de C_2H_6 ; d'après le mécanisme proposé, ceci signifie qu'à ces hautes températures, k_7 devient du même ordre de grandeur que $k_3(C_2H_5CHO)_0$, interprétation qui est compatible avec nos connaissances sur les vitesses absolues de ces deux processus élémentaires (cf. Annexe, p. 81).

b) L'ordre apparent n_0 est voisin de 1, valeur qui est bien comprise entre 3/2 et 1/2 et qui est inférieure aux valeurs calculées pour n_0 à plus basse température [1,22 à la plus forte température (862°K) utilisée par W. F. et H.].

c) L'énergie d'activation moyenne est de 65-70 Kcal environ ; cette valeur, toujours comprise entre 50 et 79 Kcal, est effectivement plus élevée que celle déterminée précédemment à partir des résultats de W. F. et H. (≈ 55 Kcal) à même concentration initiale, mais à plus basse température (770-860°K).

Nouvelle confirmation du mécanisme proposé.

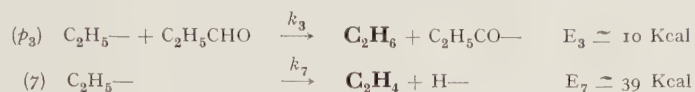
Après la parution en 1951 de la note préliminaire ¹⁰² résumant nos expériences et leur interprétation, nous avons eu connaissance du travail (1951) de SWORSKI et BURTON ¹¹⁰, qui ont étudié, par

(*) Dans cette étude, nous avons utilisé le même réacteur que pour CH_3CHO ⁷⁵.

la technique des miroirs de mercure, les radicaux libres produits dans la pyrolyse (1.120-1.220°K) du propionaldéhyde. Ces auteurs ont ainsi décelé des radicaux C_2H_5- et CH_3- ; il est remarquable qu'en accord avec notre propre conclusion, SWORSKI et BURTON interprètent leurs résultats en attribuant à C_2H_5- le rôle de porteur de chaînes et en invoquant l'instabilité thermique de ce radical à haute température.

ANNEXE

Comme nous l'avons vu, divers travaux conduisent à attribuer aux processus p_3 et 7 les énergies d'activation approximatives suivantes :



Nous avons par ailleurs été amené à conclure qu'à des concentrations initiales de propionaldéhyde de l'ordre de 0,1 mole. vol mol⁻¹, on a :

$$1) \quad \delta_0 = \frac{k_7}{k_3 (C_2H_5CHO)_0} \ll 1 \quad \text{pour } T < 770^\circ K$$

Cette conclusion est **compatible** avec les énergies d'activation précitées et avec la relation approximative (a) (cf. Annexe à la seconde partie, p. 60), puisqu'on calcule qu'à 770°K et pour $(C_2H_5CHO)_0 = 0,1$ mole. vol mol⁻¹, δ_0 est de l'ordre de 10⁻² ; de plus δ_0 diminue quand la température baisse.

$$2) \quad \delta_0 \simeq 1 \quad \text{pour } T \simeq 1.200^\circ K$$

Or, par le calcul, on trouve :

$\delta_0 \simeq 5$, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de 1.

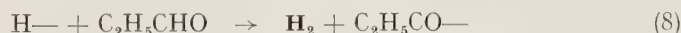
Conclusion de la troisième partie.

Sur la base de nos propres résultats expérimentaux et de ceux d'autres auteurs et contrairement à l'opinion d'HINSHELWOOD et coll. ^{98, 99}, les considérations développées dans la 3^e partie du présent travail nous conduisent à une conclusion analogue à celle que nous avons tirée de notre étude sur l'acétaldéhyde : la **pyrolyse normale** de C_2H_5CHO est une **réaction en chaînes de radicaux libres**, tout comme sa photolyse à « haute » température et sa pyrolyse induite par le diacétyl.

De plus, toutes ces réactions de décomposition ($T > 520^\circ K$) de C_2H_5CHO gazeux, à l'instant initial, relèvent essentiellement du **même mécanisme** (aux processus d'initiation et de « transfert » près) :



Mais, à relativement haute température, une certaine proportion des radicaux C_2H_5- se décomposent avant de réagir suivant le processus p_3 ; ceci donne naissance aux deux processus supplémentaires :



Il y a par suite compétition entre les processus p_3 et 7 : une température élevée et une faible concentration initiale de C_2H_5CHO tendent à favoriser le processus 7 par rapport au processus p_3 .

Ce type de complication à haute température est exclu dans le cas de l'acétaldéhyde par suite de la grande stabilité thermique du radical CH_3- .

QUATRIÈME PARTIE

MÉCANISME ET VITESSE
D'UNE DÉCOMPOSITION EN CHAINES A UN INSTANT QUELCONQUE

Essai d'interprétation de l'effet retardateur d'un produit de réaction (CO)
sur la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde.

Généralités.

Nous ne nous sommes intéressé jusqu'ici qu'aux tout premiers stades réactionnels (vitesse initiale) d'une décomposition en chaînes, ceci pour les trois raisons suivantes :

a) Seuls les stades initiaux d'une réaction chimique correspondent à un milieu quasiment pur, puisque seuls les produits initiaux sont alors en concentrations appréciables. Dès que ceux-ci ont notablement réagi, le milieu est un mélange complexe des produits initiaux et finals ; or, nous verrons que ces derniers peuvent éventuellement compliquer le mécanisme fondamental et par suite modifier la vitesse de la réaction. Les stades initiaux d'une réaction sont donc ceux qui correspondent aux conditions expérimentales les plus simples ; c'est pourquoi, dans une pyrolyse normale, par exemple, LETORT ⁴, ⁵⁰ attache plus d'importance à l'ordre n_0 en fonction des données initiales (*) qu'à l'ordre n en fonction du temps.

b) Dans le cas de la **pyrolyse** d'une substance **M induite** par addition d'une petite quantité d'un corps C, la vitesse initiale $V'_0 = - \left[\frac{d(M)}{dt} \right]_0'$ correspond à des concentrations $(M)_0$ et $(C)_0$ connues. Mais si des mesures manométriques suffisent généralement pour déterminer la vitesse V' de la réaction à un instant quelconque et la concentration instantanée (M) , elles ne permettent pas de connaître la concentration instantanée (C) , dont la détermination nécessite l'exécution d'analyses.

L'étude cinétique d'une pyrolyse induite en fonction du temps serait donc une lourde entreprise, qui, semble-t-il, n'a jamais été exécutée systématiquement.

c) Notons, enfin, que dans une photolyse, la concentration de la substance chromophore initiale diminue au cours de la réaction ; il convient donc de contrôler dans quelle mesure varie la vitesse d'absorption de lumière I_a , si l'on veut faire l'étude cinétique de la photolyse en fonction du temps. Il faut, en outre, déterminer si les produits de réaction absorbent ou non la radiation utilisée.

*
* *

Essayons maintenant de prévoir comment les produits finals de la décomposition en chaînes d'une substance organique peuvent influencer sur le mécanisme et sur la vitesse de la réaction globale.

1. Ils peuvent participer à des processus bimoléculaires d'initiation (en pyrolyse induite ou normale) et, par suite, augmenter légèrement la vitesse de décomposition en fonction du temps (par rapport à la valeur qu'elle aurait si les produits finals n'intervenaient pas dans le mécanisme).

2. Les produits finals peuvent participer à des processus triparticulaires de rupture et provoquer, par suite, un léger ralentissement de la réaction.

3. L'un au moins des produits finals peut réagir avec certains radicaux libres et diminuer, par suite, leur concentration stationnaire, en augmentant simultanément celle d'un autre radical. En particulier, un produit final peut réagir avec un porteur de chaînes suivant le processus inverse du processus de propagation qui lui a donné naissance. Comme l'a fait remarquer ELSKENS ²⁷, si l'un des processus de propagation est réversible et si l'autre reste pratiquement irréversible en présence des produits finals, la réaction globale de décomposition est pratiquement irréversible, mais le produit final né dans le processus réversible peut exercer sur la vitesse réactionnelle un effet retardateur appréciable. Dans ce cas, il participe **chimiquement** à la réaction globale et il a une influence **spécifique** sur sa vitesse.

Au contraire, dans les cas (1) et (2), les produits finals interviennent seulement comme partenaires **physiques** de collisions et doivent par suite, tous deux, influencer la vitesse de décomposition ; l'addition d'un gaz inerte doit avoir le même effet, qualitativement du moins.

*
* *

En raison des difficultés d'étude ou d'interprétation de la vitesse de décomposition à un instant quelconque (c'est-à-dire en présence des produits finals) et à la suite du travail fondamental de LETORT ⁵⁰, la plupart des auteurs mesurent des vitesses initiales de décomposition. L'étude cinétique à la fois à l'instant initial et en fonction du temps d'une **pyrolyse normale** a toutefois été faite systématiquement dans quelques cas particuliers. L'exemple le mieux étudié de ce point de vue semble être la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde : d'après LETORT ⁵⁰, cette réaction a une allure auto-retardée en fonction du temps, qui, comme l'ont confirmé nos expériences de « pré-pyrolyse » ⁷³ ne peut pas être attribuée à la consommation d'impuretés accélératrices. L'allure auto-retardée de cette réaction est donc bien due à une légère influence inhibitrice de l'un au moins des produits de

(*) LETORT a proposé d'appeler n_0 l'ordre « vrai ».

réaction (CO et CH₄). A l'appui de cette interprétation, LETORT⁵⁰ a montré que l'addition systématique de CO ou de CO + CH₄ retarde la vitesse initiale de décomposition thermique de CH₃CHO (cf. fig. 9), résultat confirmé par SMITH⁶¹. Récemment (sept. 1952), ELSKENS²⁷ a montré que cet effet est dû **spécifiquement** à CO (cf. fig. 10).

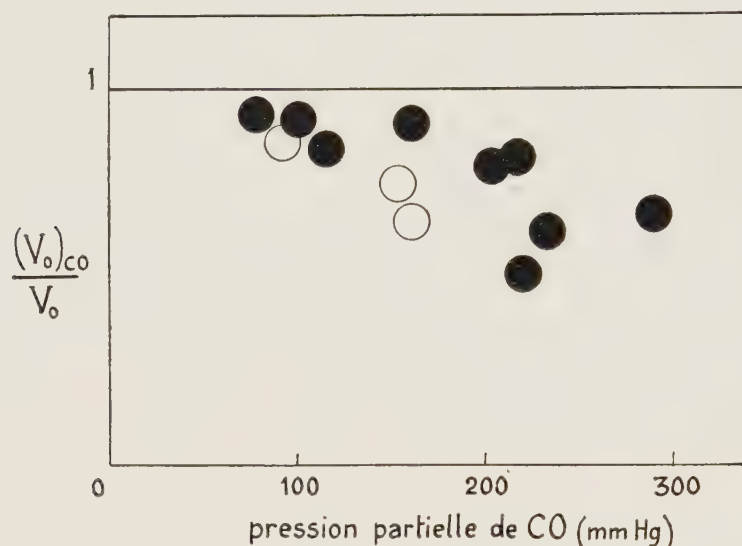


FIG. 9. — Effet retardateur de CO ou du mélange (CO + CH₄) sur la vitesse initiale de pyrolyse de l'acétaldéhyde à 850,5° K, d'après LETORT (1937)

● CO
○ CO + CH₄

Mais il convient d'insister sur le fait qu'à partir de ces résultats expérimentaux, l'effet retardateur de CO ne peut être estimé qu'avec une **précision très médiocre**, pour les deux raisons suivantes :

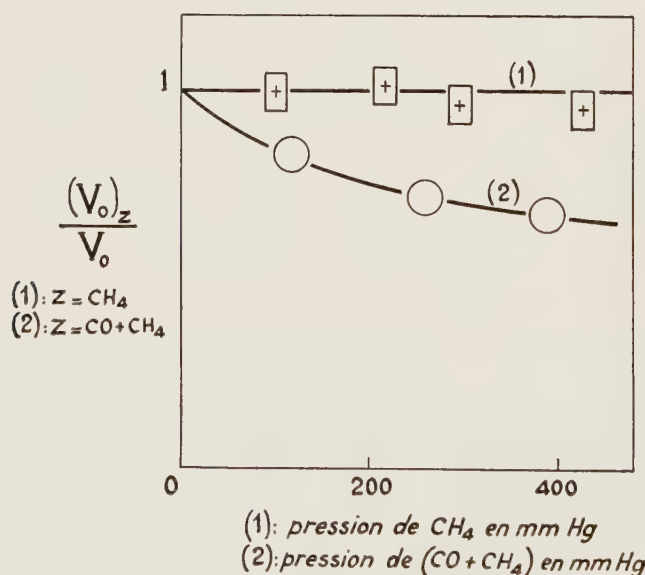


FIG. 10. — Effet retardateur spécifique de CO sur la vitesse initiale de pyrolyse de l'acétaldéhyde, d'après ELSKENS (1952)

T = 913° K, p₀ (CH₃CHO) = 330 mm Hg.

a) L'effet retardateur de CO sur la pyrolyse de CH_3CHO est faible. C'est ainsi que dans les expériences d'ELSKENS, par exemple, l'addition systématique d'une pression partielle de CO de 200 mm Hg diminue seulement de 30 % environ la vitesse V_0 de pyrolyse de CH_3CHO :

$$\frac{V_0 - (V_0)_{\text{CO} = 200}}{V_0} \simeq 0,3$$

$\frac{(V_0)_{\text{CO}}}{V_0}$ ne pouvant guère être déterminé à mieux de $\pm 6\%$ près, $\frac{V_0 - (V_0)_{\text{CO}}}{V_0}$ ne peut être estimé qu'avec une imprécision absolue de $\pm 0,06$, c'est-à-dire avec une erreur relative très forte, puisque ce rapport est au plus égal à 0,3 dans les expériences de LETORT et d'ELSKENS ($\pm 20\%$ dans les conditions les plus favorables : $p_{\text{CO}} = 200$ mm Hg).

b) On sait, par ailleurs, que la pyrolyse de CH_3CHO est très fortement accélérée par des traces d'oxygène ⁴⁷. Or, les gaz systématiquement ajoutés (CO ou $\text{CO} + \text{CH}_4$) peuvent accidentellement contenir des quantités infinitésimales de O_2 , trop faibles pour camoufler complètement l'effet retardateur de CO, mais suffisantes pour le diminuer apparemment dans des proportions incontrôlables.

Il est vraisemblable que la mauvaise reproductibilité des expériences de LETORT à 850,5°K (cf. fig. 9) est due à cette cause. Comme ces traces insidieuses de O_2 disparaissent quasi-instantanément à 913°K sans avoir eu le temps d'induire une décomposition en chaînes longues de CH_3CHO , il est normal que les expériences d'ELSKENS à 913°K soient mieux reproductibles (cf. fig. 10).

Notons, enfin, que les expériences de LETORT et d'ELSKENS sont, en outre, peu nombreuses et que nous n'avons pas apporté de contribution expérimentale à l'étude de ce problème (*).

L'effet retardateur de CO n'étant guère connu actuellement que qualitativement, il serait évidemment illusoire de vouloir en proposer une interprétation quantitative.

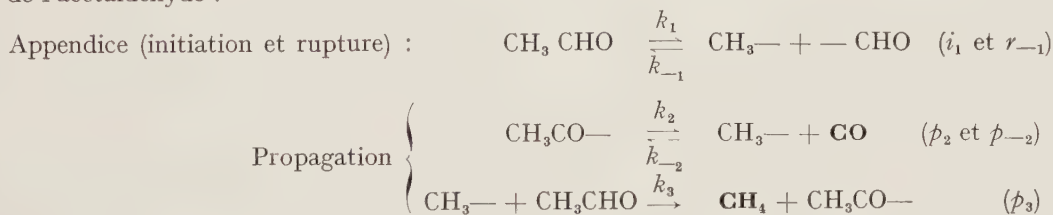
Dans ce qui suit, nous discuterons l'interprétation donnée par ELSKENS ²⁷, puis nous suggérerons une explication un peu différente, qui, à l'inverse de celle-là, sera compatible avec le mécanisme proposé dans la seconde partie pour représenter les stades initiaux de diverses réactions de décomposition de CH_3CHO .

Discussion du schéma d'Elskens.

Dans les conditions de température utilisées, la réaction de pyrolyse de CH_3CHO est pratiquement complète. Le méthane n'ayant pas d'influence sur la vitesse réactionnelle, il semble que l'effet retardateur spécifique de CO ne puisse être interprété, comme l'a suggéré ELSKENS ²⁷, que par la réversibilité du processus de propagation :



Sur cette base, ELSKENS a proposé le schéma cinétique suivant pour représenter la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde :



La vitesse globale de décomposition de CH_3CHO à un instant quelconque, calculée à partir de ce schéma, s'écrit :

$$V_t = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} \frac{(\text{CH}_3\text{CHO})^{3/2}}{[1 + K_2 (\text{CO})]^{1/2}} \quad (39)$$

en posant :

$$K_2 = \frac{k_{-2}}{k_2}$$

(*) Dans une publication en collaboration avec divers auteurs ²⁶, nous avons annoncé que N_2 , H_2 et CO_2 exercent un effet légèrement retardateur sur la vitesse de pyrolyse de CH_3CHO . Cette affirmation ne doit pas être retenue parce que nous avons omis d'appliquer à nos résultats expérimentaux la correction d'espace mort (cf. ⁷⁶) ; si l'on fait cette correction, nos résultats montrent seulement que ces gaz n'ont, sur la vitesse de cette réaction, qu'une influence pratiquement négligeable, eu égard à la précision de ce type de mesures. ELSKENS ²⁷ a d'ailleurs montré qu'à 640°C, ni CH_4 , ni H_2 n'a pratiquement d'effet sur la vitesse de pyrolyse de CH_3CHO .

L'allure auto-retardée (par rapport à l'ordre $n = 3/2$) observée par LETORT⁵⁰ se trouverait ainsi expliquée. Par ailleurs, l'expression calculée pour la vitesse initiale V_o de pyrolyse de CH_3CHO pur :

$$V_o = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_o^{3/2}$$

est analogue à la relation calculée dans la 2^e partie à partir de notre schéma.

Enfin, en désignant par $(V_o)_{\text{co}}$ la vitesse initiale de pyrolyse de CH_3CHO en présence d'une certaine concentration $(\text{CO})_o$ systématiquement ajoutée, le schéma d'ELSKENS conduit à la relation :

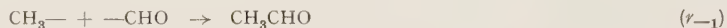
$$(V_o)_{\text{co}} = \frac{V_o}{[\text{I} + \text{K}_2 (\text{CO})_o]^{1/2}} \quad (40)$$

qui représente bien les résultats expérimentaux^{27,50}.

Le schéma d'ELSKENS interprète donc l'effet retardateur de CO sur la pyrolyse de CH_3CHO .

Mais un certain nombre d'objections peuvent être faites à ce schéma.

1. Il ne rend pas compte de la présence de C_2H_6 et de H_2 parmi les produits de pyrolyse.
2. D'après trois travaux récents^{85, 89, 90}, il paraît peu probable qu'à des températures aussi élevées que 850-910°K et en l'absence de quantités importantes de CO, le radical $-\text{CHO}$ soit stable au point de ne pouvoir réagir qu'avec CH_3- , comme l'admet le mécanisme d'ELSKENS (*).
3. A l'appui du processus de rupture suggéré :



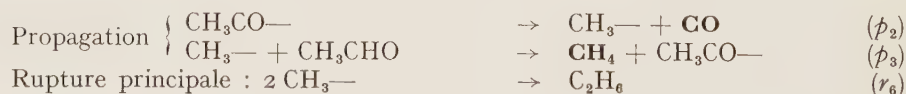
ELSKENS cite quelques exemples de réactions en chaînes dont la rupture relèverait également du processus inverse de celui d'initiation (**); mais il convient de remarquer que dans tous ces schémas, sauf précisément dans celui d'ELSKENS, ce processus de rupture implique l'interaction de deux porteurs de chaînes (recombinaison de deux atomes libres), qui, lorsque les chaînes sont longues, sont, en effet, très vraisemblablement les radicaux les plus abondants dans le milieu réactionnel.

4. Si l'on adoptait le schéma d'ELSKENS pour la pyrolyse normale de CH_3CHO , la comparaison de cette réaction et des pyrolyses induites de CH_3CHO conduirait à conclure qu'à l'instant initial, la pyrolyse normale impliquerait un processus de rupture différent de celui ($2\text{CH}_3- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) rencontré dans les pyrolyses induites, ce qui nous semble très peu probable, d'après ce que nous avons vu dans la 2^e partie.

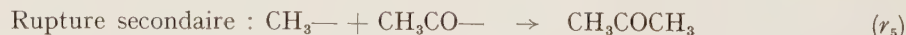
En bref, le processus de rupture invoqué par ELSKENS pour la pyrolyse normale de CH_3CHO nous paraît peu vraisemblable.

Nouvel essai d'explication de l'effet retardateur de CO.

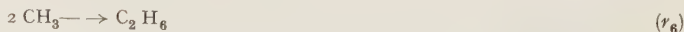
Rappelons tout d'abord que les considérations développées dans la seconde partie du présent travail nous ont conduit à la conclusion qu'à l'instant initial les diverses réactions de décomposition homogène de CH_3CHO gazeux relèvent essentiellement d'un même mécanisme en chaînes (aux processus d'initiation et de « transfert » près), à savoir :



A des températures inférieures à 500°K environ, la rupture des chaînes impliquerait, **en outre**, le processus :



(*) Remarquons, d'ailleurs, que s'il en était ainsi, les concentrations quasi-stationnaires des radicaux CH_3- et $-\text{CHO}$ seraient du même ordre de grandeur ; des radicaux CH_3- disparaîtraient alors aussi très vraisemblablement par le processus :



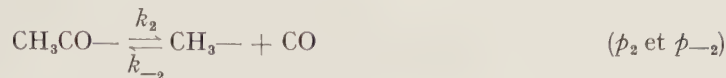
et des radicaux $-\text{CHO}$ par interaction entre eux ; autrement dit, la rupture des chaînes relèverait probablement simultanément des processus r_{-1} et r_6 .

(**) Conversion thermique de H_2 para en H_2 ortho, réaction thermique d'échange entre H_2 et D_2 , pyrolyse de l'iode d'éthylène en présence d'iode, synthèse thermique du phosgène, pyrolyse du phosgène en présence de chlore.

A l'instant initial, on a très sensiblement :

$$\frac{(\text{CH}_3\text{CO—})_0}{(\text{CH}_3\text{—})_0} = \frac{k_3 (\text{CH}_3\text{CHO})_0}{k_2} = \gamma_0$$

Admettons avec ELSKENS ²⁷ qu'en présence de CO, le processus p_2 soit réversible :



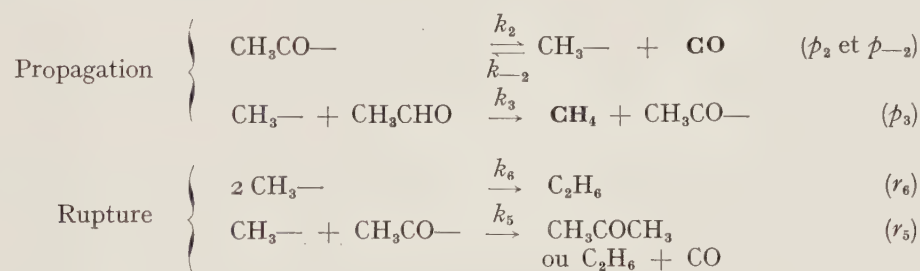
Le processus inverse p_{-2} tend à augmenter la concentration quasi-stationnaire du radical $\text{CH}_3\text{CO—}$ par rapport à celle du radical $\text{CH}_3\text{—}$: à un instant quelconque, le rapport des concentrations instantanées $\frac{(\text{CH}_3\text{CO—})}{(\text{CH}_3\text{—})}$ au lieu d'être égal à $\gamma = \frac{k_3 (\text{CH}_3\text{CHO})}{k_2}$ est supérieur à cette valeur et est donné par la relation :

$$\frac{(\text{CH}_3\text{CO—})}{(\text{CH}_3\text{—})} = \frac{k_3 (\text{CH}_3\text{CHO}) + k_{-2} (\text{CO})}{k_2} = \gamma' \quad (41)$$

Si $k_{-2} (\text{CO})$ est beaucoup plus grand que $k_3 (\text{CH}_3\text{CHO})$, il se peut alors que, bien que γ soit très petit devant 1, γ' ne soit pas négligeable devant l'unité. Autrement dit, il se peut alors que par suite de la réversibilité du processus p_2 , la rupture des chaînes en présence de CO relève non seulement du processus fondamental r_6 mais aussi, pour une faible part, du processus secondaire r_5 et ceci même à relativement haute température.

Or, comme nous allons le voir, l'apparition, en présence de quantités notables de CO, de ce nouveau processus de rupture (r_5) traduit un effet retardateur de CO.

Supposons, en effet, qu'en présence de CO, la propagation et la rupture des chaînes de pyrolyse de CH_3CHO relèvent du mécanisme suivant :



et admettons comme précédemment (cf. 2^e partie) que l'initiation des chaînes implique un processus **monomoléculaire** de décomposition de CH_3CHO en radicaux libres.

a) Comparons tout d'abord les vitesses initiales V_0 et $(V_0)_{\text{CO}}$ de pyrolyse de CH_3CHO calculées à partir de ce schéma, V_0 désignant la vitesse initiale de pyrolyse de CH_3CHO pur et $(V_0)_{\text{CO}}$ celle de pyrolyse de CH_3CHO en présence d'une concentration $(\text{CO})_0$ ajoutée systématiquement (toutes autres choses égales par ailleurs). Nous avons vu (cf. 2^e partie) qu'à des températures supérieures à 500°K, le rapport $\gamma_0 = \frac{k_3 (\text{CH}_3\text{CHO})_0}{k_2}$ est très petit devant 1 ; on a donc :

$$V_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})_0^{3/2}$$

Mais si $k_{-2} (\text{CO})_0$ est beaucoup plus grand que $k_3 (\text{CH}_3\text{CHO})_0$, le rapport

$$\gamma'_0 = \frac{k_3 (\text{CH}_3\text{CHO})_0 + k_{-2} (\text{CO})_0}{k_2}$$

peut ne plus être négligeable devant 1, auquel cas on aurait :

$$(V_o)_{co} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} \frac{(CH_3CHO)_o^{3/2}}{\left[1 + \frac{k_5}{k_6} K_2 (CO)_o \right]^{1/2}}$$

en posant : $K_2 = \frac{k_{-2}}{k_2}$

On aurait donc : $(V_o)_{co} = \frac{V_o}{\left[1 + \frac{k_5}{k_6} K_2 (CO)_o \right]^{1/2}}$ (42)

Cette relation est très voisine de celle déduite du schéma d'ELSKENS (*) et, comme elle, interprète l'effet retardateur spécifique de CO.

b) Supposons maintenant qu'on parte d'acétaldéhyde pur et calculons, à partir de notre mécanisme, la vitesse de pyrolyse de CH_3CHO à un instant quelconque.

Posons encore : $\gamma' = \frac{k_3 (CH_3CHO) + k_{-2} (CO)}{k_2}$

On a : $(CO) = (CH_3CHO)_o - (CH_3CHO)$.

Par conséquent, si k_{-2} est supérieur à k_3 , γ' augmente au fur et à mesure que la réaction progresse. Si de plus k_{-2} est beaucoup plus grand que k_3 , bientôt $k_3 (CH_3CHO)$ devient négligeable devant $k_{-2} (CO)$ et γ' se réduit pratiquement à l'expression plus simple :

$$\gamma' \simeq \frac{k_{-2} (CO)}{k_2} = K_2 (CO)$$

Si $K_2 (CO)$ n'est pas négligeable devant 1, la vitesse V_t de pyrolyse de CH_3CHO à un instant quelconque s'écrit :

$$V_t = k_3 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} \frac{(CH_3CHO)^{3/2}}{\left[1 + \frac{k_5}{k_6} K_2 (CO) \right]^{1/2}} \quad (43)$$

Cette relation est analogue à celle d'ELSKENS (**) et traduit, comme elle, l'allure auto-retardée observée par LETORT dans la pyrolyse normale de CH_3CHO et, par suite, le fait que l'« ordre » n en fonction du temps est supérieur à $n_o = 3/2$.

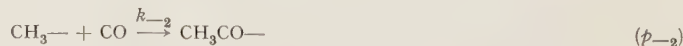
Le mécanisme que nous suggérons et qui se réduit, à l'instant initial, au schéma proposé dans la 2^e partie, interprète donc l'effet retardateur de CO sur la pyrolyse normale de CH_3CHO , à condition que k_{-2} soit beaucoup plus grand que k_3 . L'énergie d'activation E_3 étant voisine de 9 Kcal, on aurait par suite : $E_{-2} < 9$ Kcal (***).

K_2 est proportionnel à $e^{(E_2 - E_{-2})/RT}$; E_2 étant voisin de 15 Kcal^{85,86}, ($E_2 - E_{-2}$) serait compris entre 6 et 15 Kcal. K_2 ne diminuerait donc que lentement quand la température augmente, ce qui expliquerait qu'à 913°K, l'effet retardateur de CO est encore du même ordre de grandeur qu'à 850,5°K.

(*) $(V_o)_{co} = \frac{V_o}{[1 + K_2 (CO)_o]^{1/2}}$ (40)

(**) $V_t = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} \frac{(CH_3CHO)^{3/2}}{[1 + K_2 (CO)]^{1/2}}$ (39)

(***) Tout récemment (1953), PORTER et BENSON¹¹¹ sont arrivés, par le calcul, à la conclusion que E_{-2} est effectivement très faible. Ce résultat a incité ces auteurs à tenter une détermination de la vitesse du processus :



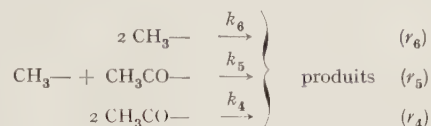
grâce à l'emploi de CO à atome C radioactif. Mais jusqu'à présent, la sensibilité de la méthode a seulement permis de conclure à l'inégalité :

$$k_{-2} < 3.10^9 \text{ (mole/cc)}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (vers 430°K)}$$

Remarques.

1. D'après l'interprétation ci-dessus proposée, en présence de CO, la concentration quasi-stationnaire du radical $\text{CH}_3\text{CO—}$, tout en étant inférieure à celle du radical $\text{CH}_3—$ [$K_2(\text{CO}) < 1$], ne serait plus négligeable devant cette dernière.

Il n'est pas exclu qu'en employant des pressions partielles de CO bien supérieures à celles utilisées par LETORT et ELSKENS (≤ 200 mm Hg) la concentration de $\text{CH}_3\text{CO—}$ puisse devenir du même ordre de grandeur que de celle de $\text{CH}_3—$ [$K_2(\text{CO}) \simeq 1$]; la rupture des chaînes relèverait alors simultanément des trois processus suivants :



et il faudrait remplacer, dans les formules d'inhibition précédemment calculées,

l'expression :

$$1 + \frac{k_5}{k_6} K_2(\text{CO})$$

par la nouvelle expression :

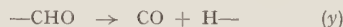
$$1 + \frac{k_5}{k_6} K_2(\text{CO}) + \frac{k_4}{k_6} K_2^2(\text{CO})^2$$

La seconde expression se réduit bien à la première lorsque $K_2(\text{CO})$ est suffisamment petit devant 1.

2. Nous avons vu (cf. 2^e partie) que, si dans la pyrolyse normale de CH_3CHO l'initiation des chaînes relève du processus :



il est vraisemblable que celui-ci est suivi des processus de « transfert » :



Si l'initiation s'écrit au contraire :

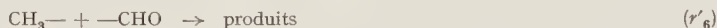


(x) est le seul processus de « transfert ».

Or, si en présence de CO le processus p_2 est réversible, il en est vraisemblablement de même pour le processus y :



Il n'est par suite pas exclu qu'en présence de concentrations importantes de CO, le processus inverse ($-y$) puisse rendre la concentration du radical $—\text{CHO}$ suffisante pour que la rupture des chaînes relève également, pour une faible part, du processus :



Ces nouveaux processus tendraient, eux aussi, à retarder (par rapport à l'ordre $n = 3/2$) la pyrolyse normale de CH_3CHO en fonction du temps.

3. Si, comme nous le pensons, l'effet retardateur de CO sur la pyrolyse normale de CH_3CHO est essentiellement dû aux processus p_{-2} et r_5 , on doit le retrouver dans les autres réactions de décomposition en chaînes de CH_3CHO (photolyse à haute température et pyrolyses induites).

Si cet effet était au contraire dû essentiellement aux processus $-y$ et r'_6 ou s'il relevait du schéma d'ELSKENS, on devrait encore le retrouver dans la photolyse à haute température de CH_3CHO ; mais CO ne devrait pas retarder la décomposition de CH_3CHO induite par le peroxyde de d. b. t., l'azométhane ou le diacétyl, puisque aucune de ces substances ne donne naissance à des radicaux $—\text{CHO}$, ni à des atomes H— .

L'étude expérimentale de la vitesse de ces pyrolyses induites en fonction du temps ou de l'influence de CO sur la vitesse devrait apporter de nouveaux arguments en faveur de l'une ou de l'autre de ces interprétations. Malheureusement, par suite des difficultés exposées précédemment, une telle étude serait fort délicate et n'a pas été entreprise jusqu'ici.

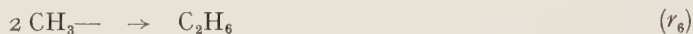
Il serait, en outre, intéressant de savoir si CO retarde aussi la décomposition en chaînes du propionaldéhyde ; les temps t_{50} et t_{75} rapportés par HINSHELWOOD et coll. ^{98,99}, à propos de la pyrolyse normale de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ entre 770 et 860°K, ne suffisent pas pour nous renseigner à ce sujet.

Conclusion de la quatrième partie

L'effet retardateur de CO sur la pyrolyse normale de l'acétaldéhyde serait dû essentiellement à la réversibilité, en présence de CO, du processus de propagation des chaînes :



En augmentant la concentration du radical $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ par rapport à celle du radical $\text{CH}_3\cdot$, le processus inverse p_{-2} tendrait à faire apparaître, à côté du processus de rupture fondamental :

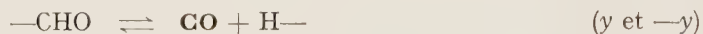


le nouveau processus de rupture :



La pyrolyse normale de CH_3CHO appartiendrait ainsi, comme la synthèse thermique de BrH et comme la réaction photochimique $\text{Br}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{Br} + \text{BrH}$ ¹³, à la classe des réactions en chaînes, auto-retardées par un produit de réaction, par suite de la réversibilité de l'un des processus de propagation (*).

Il n'est toutefois pas exclu que l'effet retardateur de CO sur la pyrolyse de CH_3CHO soit également dû, pour une faible part, à la réversibilité du processus :



qui pourrait faire apparaître un nouveau processus secondaire de rupture :



Remarquons que les processus réversibles (p_2 et p_{-2}) et (y et $-y$) sont du même type que la réaction élémentaire :



invoquée par BODENSTEIN et PLAUT ¹¹² à propos de la formation et de la décomposition du phosgène (réaction d'équilibre).

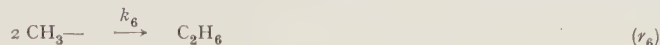
(*) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_3\cdot$ pour l'acétaldéhyde
 $\cdot\text{Br} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{BrH} + \text{H}\cdot$ pour la synthèse de BrH
 $\cdot\text{Br} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{BrH} + \text{CH}_3\cdot$ pour la réaction photochimique entre Br_2 et CH_4 .

APPENDICES

I. — Sur l'ordre des processus fondamentaux de rupture des chaînes dans la décomposition des aldéhydes acétique et propionique gazeux.

Cas de l'acétaldéhyde.

Nous avons été conduit à admettre (cf. 2^e partie) que, dans les conditions expérimentales où la décomposition de l'acétaldéhyde a été étudiée, le processus :

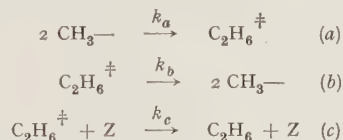


est d'ordre 2, c'est-à-dire, que la constante de vitesse k_6 est indépendante de la pression et, par suite, de la concentration en acétaldéhyde.

Possède-t-on d'autres renseignements susceptibles de recouper cette conclusion ?

Du fait de la simplicité relative du radical $\text{CH}_3\text{—}$, la nécessité d'un triple choc pour le processus d'association r_6 ne peut pas être exclue a priori et, jusqu'en 1952, cette question était fortement controversée.

Mais, comme l'ont montré tout récemment (1953) KISTIAKOWSKY et ROBERTS ¹¹³, le désaccord entre les nombreux auteurs qui se sont occupés de ce problème n'est qu'apparent. En effet, si l'on cherche à se représenter de façon détaillée le mécanisme de combinaison des radicaux $\text{CH}_3\text{—}$, on est amené à admettre la formation d'un complexe activé $\text{C}_2\text{H}_6^\ddagger$ qui peut, soit se dissocier en deux radicaux méthyle, soit être stabilisé en une molécule d'éthane par choc avec un troisième partenaire Z :



Si l'on admet que les molécules d'éthane énergétiquement riches $\text{C}_2\text{H}_6^\ddagger$ sont en concentration quasi-stationnaire, on calcule que la vitesse de combinaison est donnée par la relation :

$$k_6 (\text{CH}_3\text{—})^2 = \frac{d(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} = \frac{k_a (Z)}{k_b/k_c + (Z)} (\text{CH}_3\text{—})^2$$

$$\text{D'où :} \quad k_6 = \frac{k_a (Z)}{k_b/k_c + (Z)} \quad (A)$$

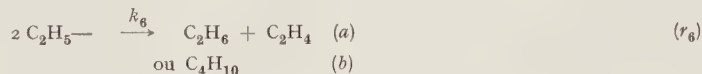
Or, KISTIAKOWSKY et ROBERTS viennent de montrer que, vers 500°K et à des pressions d'acétone comprises entre 1 et 10 mm Hg, k_6 augmente avec la pression conformément à la relation (A). De même, d'après le travail récent (1953) de INGOLD, HENDERSON et LOSSING ¹¹⁴, vers 1.270°K et à des pressions d'hélium comprises entre 3,4 et 15 mm Hg, k_6 augmente avec la pression ; de plus, ces auteurs calculent, en comparant leurs propres résultats à ceux non publiés de DODD, que vers 500°K, l'acétone est environ 15 fois plus efficace que l'hélium pour désactiver le complexe $\text{C}_2\text{H}_6^\ddagger$.

Par ailleurs, la relation (A) laisse attendre qu'à des concentrations de Z suffisamment grandes, k_6 devienne indépendant de (Z) et pratiquement égal à k_a . Les résultats expérimentaux de NOYES et DORFMAN ¹¹⁵ et de TROTMAN-DICKENSON et STEACIE ¹¹⁶ montrent effectivement qu'à des pressions d'acétone ou de diméthylmercure supérieures à 20 mm Hg environ, k_6 est indépendant de la pression. Il doit en être a fortiori de même aux pressions notables auxquelles la décomposition de l'acétaldéhyde a été étudiée.

Les travaux récents sur la vitesse de combinaison des radicaux $\text{CH}_3\text{—}$ sont donc compatibles avec notre propre conclusion, à savoir que dans les expériences de décomposition de l'acétaldéhyde, la constante k_6 de la vitesse de combinaison des radicaux $\text{CH}_3\text{—}$ est indépendante de la concentration d'acétaldéhyde et que, par suite, cette réaction est d'ordre 2 ; c'est dire que dans ces conditions expérimentales, la vitesse de désactivation (processus c) du complexe $\text{C}_2\text{H}_6^\ddagger$ est très supérieure à sa vitesse de dissociation (processus b).

Cas du propionaldéhyde.

Nous avons été amené à conclure (cf. 3^e partie) que le processus :



est d'ordre 2, c'est-à-dire que la constante de vitesse k_6 est indépendante de la pression et, par suite, de la concentration en propionaldéhyde.

Cette conclusion est très vraisemblable. En effet, si la réaction est une dismutation (a), un triple choc n'est certainement pas nécessaire. Il en est très probablement de même si la réaction est une combinaison (b), car la molécule de butane formée possède un assez grand nombre de degrés internes de liberté.

II. — Évaluation des constantes de vitesse des processus monomoléculaires d'initiation dans les réactions thermiques de décomposition des aldéhydes acétique et propionique gazeux.

Rappelons tout d'abord que la constante de vitesse k d'un processus élémentaire (mono- ou bi-particulaire) d'énergie d'activation E , peut s'écrire :

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

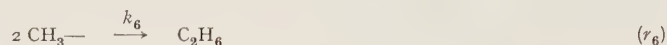
A , qui est pratiquement indépendant de la température, a les mêmes dimensions que k et est appelé « facteur de fréquence » du processus considéré.

Dans ce qui suit, nous utiliserons comme unités :

- de concentration : la mole . cc⁻¹
- de temps : la seconde.

Cas de l'acétaldéhyde.

1) Considérons les processus :



PRITCHARD, PRITCHARD et TROTMAN-DICKENSON ¹¹⁷ ont tout récemment (1953) calculé $k_3 k_6^{-1/2}$ à partir de résultats expérimentaux autres que ceux dont nous allons nous servir dans ce qui suit. Ainsi, à 573°K, on trouve comme valeur moyenne :

$$k_3 k_6^{-1/2} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2}$$

Nous adopterons cette valeur et nous admettrons, comme nous l'avons fait au cours du présent travail, que l'on a :

$$E_3 - \frac{1}{2} E_6 = 9 \text{ Kcal}$$

On est ainsi amené à écrire :

$$k_3 k_6^{-1/2} = 5 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{9.000}{1,98,7}} \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2} \quad (\text{B})$$

2) A partir de la relation (B) et des valeurs mesurées pour les vitesses initiales globales de pyrolyse (normale ou induite) de l'acétaldéhyde (cf. 2^e partie), il est possible d'évaluer les constantes monomoléculaires (k_1 et k'_1) de décomposition thermique des divers initiateurs en radicaux libres * (cf. tableau XVIII).

Divers auteurs ont déterminé expérimentalement les vitesses de décomposition thermique du peroxyde de d. b. t. ⁶⁸ à ⁷¹, de l'azométhane ⁹³, ⁹⁴ et du diacétyl ⁹⁵, ^{95 bis} ; **mais les vitesses ainsi mesurées directement ne représentent les vitesses de décomposition monomoléculaire en radicaux libres que si les deux conditions suivantes sont simultanément remplies dans ces expériences :**

- α. la substance ne se décompose pas concomitamment par des processus (homogènes ou hétérogènes) donnant directement naissance à des produits moléculaires ;
- β. une décomposition en chaînes de la substance ne peut pas se propager dans le milieu réactionnel.

TABLEAU XVIII.

Constantes de vitesse (en sec⁻¹) des processus monomoléculaires de décomposition thermique des initiateurs en radicaux libres.

INITIATEUR	TEMPÉRATURE EN °K	VALEURS CALCULÉES D'APRÈS LE PRÉSENT TRAVAIL	VALEURS MESURÉES PAR D'AUTRES AUTEURS
Peroxyde de d. b. t.	437	$k'_1 \simeq 4 \cdot 10^{-4}$	$k'_1 \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ ^{68 à 71}
Azométhane.	600	$k'_1 \simeq 3 \cdot 10^{-4}$	$k'_1 \leq 18 \cdot 10^{-4}$ ⁹³
Diacétyl.	700	$k'_1 \simeq 0,2 \cdot 10^{-5}$	$k'_1 \leq 10^{-5}$ ^{95 bis}
Acétaldéhyde.	700	$k_1 \simeq 0,2 \cdot 10^{-9}$	

(*) Nous admettrons en première approximation que chaque molécule d'initiateur décomposée en radicaux libres initie deux chaînes ; alors, si v_i est la vitesse de décomposition de l'initiateur en radicaux libres, la vitesse d'initiation des chaînes est $2 v_i$.

Si l'une au moins de ces conditions n'est pas pleinement satisfaite, la constante de vitesse de la décomposition monomoléculaire en radicaux libres est inférieure à la valeur globale mesurée, qui ne représente alors qu'une limite supérieure de k'_1 .

Dans le cas du peroxyde de d. b. t., les deux conditions précédentes sont remplies, puisque la pyrolyse normale de cette substance est une réaction homogène et par stades ^{68 a 71}; on constate effectivement un bon accord entre la valeur de k'_1 calculée à 437°K et la valeur mesurée directement à la même température (cf. tableau XVIII).

Pour l'azométhane, la constante de vitesse globale de la pyrolyse (ordre $\simeq 1$), à 600°K, de cette substance pure est voisine de $30.10^{-4}\text{sec}^{-1}$ ⁹⁴. En présence de toluène (cf. ⁹²), elle est seulement de $18.10^{-4}\text{sec}^{-1}$ ⁹³; mais il n'est pas certain que, dans ces expériences, les deux conditions précitées soient pleinement satisfaites; ces résultats permettent donc seulement d'écrire :

$$k'_1 < 18.10^{-4} \text{ sec}^{-1} \text{ à } 600^\circ\text{K}$$

Or, la valeur de k'_1 calculée à 600°K (3.10^{-4}sec^{-1}) est effectivement inférieure à $18.10^{-4}\text{sec}^{-1}$.

Enfin, la pyrolyse (ordre $\simeq 1$) du diacétyl pur est une réaction en chaînes et est légèrement accélérée vers 670°K par la paroi du vase-laboratoire; sa constante de vitesse globale est de $1.6.10^{-4}\text{sec}^{-1}$ à 700°K ⁹⁵. En présence de toluène (inhibiteur), elle est seulement de 10^{-5}sec^{-1} à la même température ^{95 bis}; mais il n'est pas sûr que, dans ces expériences, les deux conditions précitées soient complètement remplies; en particulier, il n'est pas certain que la présence de toluène suffise à supprimer **complètement** les chaînes réactionnelles. Par conséquent, les mesures de SZWARC et TAYLOR ^{95 bis} permettent seulement d'écrire :

$$k'_1 \leq 10^{-5}\text{sec}^{-1} \text{ à } 700^\circ\text{K}$$

Or, la valeur de k'_1 calculée à 700°K ($0.2.10^{-5}\text{sec}^{-1}$) est effectivement inférieure à 10^{-5}sec^{-1} .

En bref, les valeurs de k'_1 calculées pour l'azométhane et le diacétyl sont compatibles avec les limites supérieures de k'_1 mesurées directement.

3) Nous avons, par ailleurs, été amené à conclure (cf. 2^e partie) que les constantes de vitesse de décomposition monomoléculaire des initiateurs en radicaux libres varient avec la température absolue T conformément aux relations suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{peroxyde de d. b. t. : } k'_1 = A'_1.e & \frac{34.000 \pm 6.000}{1,98.T} \\ \text{azométhane : } k'_1 = A'_1.e & \frac{61.000 \pm 6.000}{1,98.T} \\ \text{diacétyl : } k'_1 = A'_1.e & \frac{85.000 \pm 6.000}{1,98.T} \\ \text{acétaldéhyde : } k_1 = A_1.e & \frac{78.000 \pm 6.000}{1,98.T} \end{array}$$

En portant dans ces relations les valeurs de k'_1 et k_1 précédemment calculées à des températures déterminées, on peut évaluer les limites inférieures et supérieures des facteurs de fréquence A'_1 et A_1 (cf. tableau XIX).

Dans le cas du peroxyde de d. b. t., ces limites de A'_1 sont compatibles avec celles déterminées par d'autres auteurs à partir de mesures directes de vitesse de décomposition thermique de ce peroxyde.

Par contre, pour l'azométhane, la limite inférieure calculée pour A'_1 est encore 300 fois plus grande que la valeur approximative de A'_1 déterminée par PAGE, PRITCHARD et TROTMAN-DICKENSON ⁹³; pour le diacétyl, elle est 1.600 fois plus grande que l'évaluation de A'_1 faite par TROTMAN-DICKENSON à partir des vitesses mesurées par SZWARC et TAYLOR ^{95 bis} pour la pyrolyse du diacétyl en présence de toluène.

TABLEAU XIX.

Facteurs de fréquence (en sec^{-1}) des processus monomoléculaires de décomposition thermique des initiateurs en radicaux libres.

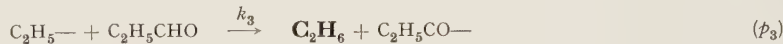
INITIATEUR	VALEURS CALCULÉES D'APRÈS LE PRÉSENT TRAVAIL	VALEURS DÉTERMINÉES PAR D'AUTRES AUTEURS
Peroxyde de d. b. t.	$4.10^{10} < A'_1 < 4.10^{16}$	$5.10^{13} < A'_1 < 5.10^{16}$ ^{68 à 71}
Azométhane.	$3.10^{16} < A'_1 < 6.10^{20}$	$A'_1 \simeq 10^{14} \pm ?$ ⁹³
Diacétyl	$8.10^{18} < A'_1 < 4.10^{22}$	$A'_1 \simeq 0,5.10^{16} \pm ?$ ^{95 bis}
Acétaldéhyde.	$6.10^{12} < A_1 < 3.10^{16}$	

Dans les deux cas, ce désaccord provient essentiellement du fait que la valeur de l'énergie d'activation E'_1 calculée à partir des résultats de pyrolyse induite de l'acétaldéhyde est supérieure à l'évaluation de E'_1 faite par l'étude, par la méthode dynamique, de la décomposition thermique de l'azométhane ou du diacétylène en présence de toluène. Nous avons déjà tenté (cf. 2^e partie) d'expliquer ces divergences ; nous ne reviendrons donc plus sur cette discussion qui, rappelons-le, nous a conduit à penser que la valeur réelle de E'_1 est probablement comprise entre les limites suivantes :

$$\begin{aligned} \text{pour l'azométhane} &: 50 < E'_1 \text{ Kcal} < 58 \\ \text{pour le diacétylène} &: 70 < E'_1 \text{ Kcal} < 80 \end{aligned}$$

Cas du Propionaldéhyde.

1. Considérons maintenant les processus :



En comparant les vitesses initiales de pyrolyse induite par le diacétylène, du propionaldéhyde et de l'acétaldéhyde, dans les mêmes conditions de température et de concentrations (cf. 2^e et 3^e parties), on calcule :

$$\frac{(k_3 k_6^{-1/2})_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{(k_3 k_6^{-1/2})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}}} = 2,5 \cdot e^{\frac{1.000}{1.98T}}$$

D'où, pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$:

$$k_3 k_6^{-1/2} = 2 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{10.000}{1.98T}} \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1/2} \quad (\text{C})$$

2. A partir de la relation (C) et des valeurs mesurées pour la vitesse initiale globale de pyrolyse normale du propionaldéhyde (cf. 3^e partie), on peut évaluer la constante monomoléculaire k_1 de décomposition thermique du propionaldéhyde en radicaux libres :

$$k_1 \simeq 3 \cdot 10^{-9} \text{ sec}^{-1} \text{ à } 700^\circ\text{K}$$

Par conséquent, à 700°K , le propionaldéhyde se décomposerait en radicaux libres environ 10^3 fois moins vite que le diacétylène et environ 10 fois plus vite que l'acétaldéhyde.

3. La comparaison de nos résultats de pyrolyse normale du propionaldéhyde à ceux obtenus par DODD¹⁰⁵ à propos de la photolyse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ nous a, par ailleurs, conduit à écrire (cf. 3^e partie) :

$$\text{propionaldéhyde} : k_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{80.000 \pm 6.000}{1.98T}}$$

D'où les limites suivantes pour le facteur de fréquence A_1 :

$$\text{propionaldéhyde} : 4 \cdot 10^{14} < A_1 \text{ sec}^{-1} < 2 \cdot 10^{18}$$

En résumé, la discussion précédente nous conduit à penser que les valeurs **les plus probables** pour les constantes de vitesse des processus monomoléculaires de décomposition thermique en radicaux libres sont :

$$\begin{aligned} & \text{— pour le peroxyde de d. b. t.} : k'_1 \simeq 0,5 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{36.000}{1.98T}} \text{ sec}^{-1} \\ & \text{— pour l'azométhane (vers } 600^\circ\text{K)} : k'_1 \text{ compris entre } 10^{15} \cdot e^{-\frac{50.000}{1.98T}} \text{ et } 5 \cdot 10^{17} \cdot e^{-\frac{58.000}{1.98T}} \text{ sec}^{-1} \\ & \text{— pour le diacétylène (vers } 700^\circ\text{K)} : k'_1 \text{ compris entre } 3 \cdot 10^{16} \cdot e^{-\frac{70.000}{1.98T}} \text{ et } 2 \cdot 10^{19} \cdot e^{-\frac{80.000}{1.98T}} \text{ sec}^{-1} \\ & \text{— pour l'acétaldéhyde} : k_1 \simeq 0,4 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{78.000}{1.98T}} \text{ sec}^{-1} \\ & \text{— pour le propionaldéhyde} : k_1 \simeq 3 \cdot 10^{16} \cdot e^{-\frac{80.000}{1.98T}} \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

Dans les cinq cas, le facteur de fréquence est supérieur à 10^{13} sec^{-1} ; ceci est particulièrement net dans les cas de l'azométhane, du diacétylène et du propionaldéhyde. Ce fait a déjà été souligné par SZWARC¹¹⁸ pour le diacétylène et pour diverses autres substances organiques ($A \simeq 10^{14}$ à 10^{16} sec^{-1}) ; d'après TROTMAN-DICKENSON¹¹⁹, il en serait de même pour la décomposition monomoléculaire symétrique de l'éthane et du butane en radicaux libres ($A > 10^{17} \text{ sec}^{-1}$). Ce problème préoccupe actuellement les théoriciens de la cinétique chimique, car les hypothèses admises dans la formulation simple de la théorie du complexe activé¹²⁰ conduisent à un facteur de fréquence « normal » voisin de 10^{13} sec^{-1} .

CONCLUSIONS

1. Nous avons tout d'abord établi les relations générales entre le mécanisme et la vitesse initiale d'une décomposition en chaînes en phase gazeuse, donnant essentiellement naissance à deux substances en quantités équimoléculaires, qu'il s'agisse d'une photolyse, d'une pyrolyse induite ou d'une pyrolyse normale.

Nous avons montré comment on peut espérer lever l'ambiguïté (sur le choix du schéma cinétique) que laisse subsister la seule considération de l'ordre initial par rapport à la concentration initiale de la substance de départ.

2. La technique de « prépyrolyse » nous a permis de répondre aux objections faites récemment par MORRIS et par PEASE aux travaux expérimentaux d'autres auteurs (LETORT en particulier) sur la pyrolyse normale de l'**acétaldéhyde** gazeux.

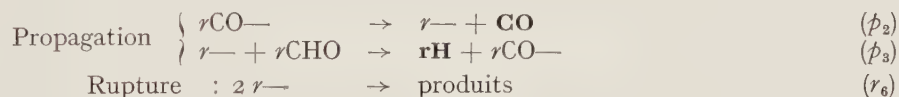
Nous avons étudié systématiquement l'induction de cette réaction par le peroxyde de di-butyle tert. (vers 450°K) et par le diacétyle (vers 720°K).

Nous avons décelé des traces de C₂H₆ et de H₂ parmi les produits de pyrolyse de CH₃CHO à haute température.

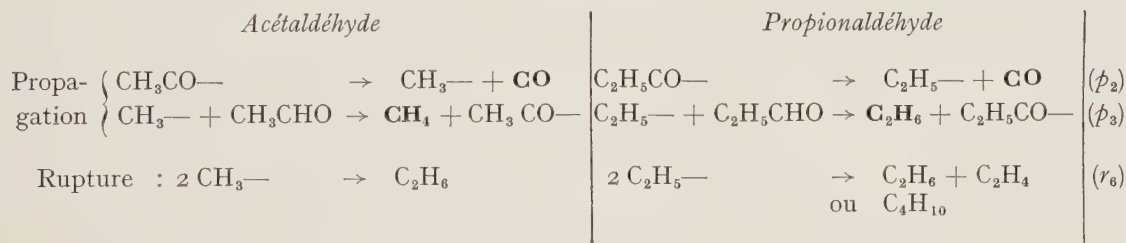
Enfin, nous avons fait l'étude cinétique comparée (entre 690 et 770°K) de la pyrolyse normale du **propionaldéhyde** gazeux et de sa décomposition thermique accélérée par le diacétyle.

3. Nos propres résultats expérimentaux et ceux d'autres auteurs (*) tendent à prouver, contrairement aux opinions de MORRIS et d'HINSHELWOOD (pour CH₃CHO), d'HINSHELWOOD et coll. (pour C₂H₅CHO), que la **pyrolyse normale** des aldéhydes acétique et propionique est une **réaction en chaînes de radicaux libres**.

4. A la lumière des relations théoriques que nous avons établies entre le mécanisme et la vitesse initiale d'une décomposition, la comparaison des diverses réactions de décomposition en chaînes des aldéhydes acétique et propionique (photolyse, pyrolyses induites et pyrolyse normale) nous a amené à conclure qu'à l'**instant initial**, toutes ces réactions relèvent essentiellement du même type de mécanisme :



Le radical $r\text{—}$ n'est autre que CH₃— pour l'acétaldéhyde et C₂H₅— pour le propionaldéhyde, de sorte que le mécanisme précédent s'écrit, pour ces deux aldéhydes :

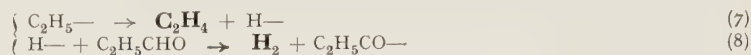


Les processus d'initiation et de « transfert » sont évidemment fonctions du mode de décomposition homogène envisagé. Dans la pyrolyse normale ou induite par le peroxyde de di-butyle tert., l'azométhane ou le diacétyle, le processus d'initiation consiste en une **décomposition monomoléculaire** en radicaux libres, ayant un facteur de fréquence élevé (bien supérieur à 10¹³ sec⁻¹).

(*) En particulier : LETORT, ZEMANY et BURTON, WALL et MOORE pour l'acétaldéhyde ; SWORSKI et BURTON pour le propionaldéhyde.

5. Mais les résultats expérimentaux tendent à prouver qu'en plus des processus fondamentaux précités, des processus secondaires apparaissent dans certaines conditions extrêmes (de température et de concentration) dès les premiers stades réactionnels.

a) Dans le cas du propionaldéhyde, à relativement haute température, une certaine proportion des radicaux C_2H_5- se décompose avant de réagir avec C_2H_5CHO , ce qui donne naissance aux deux processus supplémentaires :



Une température élevée et une faible concentration initiale de C_2H_5CHO tendent à favoriser le processus 7 par rapport au processus p_3 .

Ce type de complication à haute température est exclu dans le cas de l'acétaldéhyde par suite de la grande stabilité thermique du radical CH_3- .

b) A basse température au contraire, on prévoit que la concentration quasi-stationnaire du radical $rCO-$ puisse devenir non négligeable devant celle du radical $r-$ et que, par suite, la rupture des chaînes puisse également relever, pour une faible part, du nouveau processus : $r- + rCO- \rightarrow$ produits (r_5).

Nos résultats expérimentaux et ceux obtenus récemment par BRINTON et VOLMAN, sur l'induction de la pyrolyse de CH_3CHO à des températures inférieures à 500°K, confirment cette prévision dans le cas de l'acétaldéhyde.

6. Nous avons, enfin, examiné les diverses influences que peuvent exercer **les produits finals sur la vitesse de décomposition à un instant quelconque.**

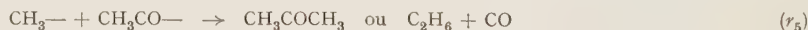
Avec ELSKENS, nous pensons que l'allure auto-retardée de la pyrolyse normale de CH_3CHO (LETORT) et l'effet retardateur de CO sur cette réaction (LETORT, ELSKENS) sont essentiellement dus à la réversibilité, en présence de CO, du processus de propagation :



Cette interprétation implique que l'on ait : $E_{-2} < 9$ Kcal. Ainsi, le processus inverse p_{-2} tendrait à augmenter la concentration de CH_3CO- par rapport à celle de CH_3- ; nous pensons dès lors — et c'est là que notre opinion diverge de celle d'ELSKENS — qu'à côté du processus fondamental de rupture :



apparaît le nouveau processus de rupture :



Rappelons qu'à basse température ($T < 500^\circ K$) ce processus apparaît dès l'instant initial.

*
* *

En bref, à partir de nos résultats expérimentaux et de ceux de nombreux autres auteurs, nous pensons avoir réussi dans ce travail :

a) à lever les incertitudes expérimentales et les difficultés d'interprétation qui subsistaient en 1946 à propos des réactions de décomposition des aldéhydes acétique et propionique ;

b) à mettre en évidence un parallélisme très net entre les réactions de décomposition de l'acétaldéhyde et les réactions correspondantes du propionaldéhyde et à regrouper toutes ces décompositions autour d'un même mécanisme fondamental.

Enfin, si elles expliquent tous les faits observés, les interprétations avancées dans la présente étude suggèrent, en outre, de nouvelles expériences, que nous avons signalées au cours de l'exposé.

RÉFÉRENCES

Monographies et revues d'ensemble.

1. HINSHELWOOD (C. N.). — « Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems », *Oxford Clarendon Press*, Oxford (1926).
2. KASSEL (L. S.). — « The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions », *Reinhold Publ. Corp.*, New-York (1932).
3. SEMENOFF (N.). — « Chemical Kinetics and Chain Reactions », *Oxford Univ. Press*, Oxford (1935).
- PRETTRE (M.). — « Reactions en Chaînes », *Act. Sci. et Ind.*, n^{os} 425, 428 et 774, *Hermann*, Paris (1936-1939).
4. LETORT (M.). — « Les Conceptions actuelles du Mécanisme des Réactions chimiques », *Act. Sci. et Ind.*, n^{os} 509 et 510, *Hermann*, Paris (1937).
- « Étude expérimentale du Mécanisme de la Réaction chimique », *Bull. Soc. Chim.*, **9**, 1 (1942).
5. MÜFFLING (L. VON) et MAESS (R.). — « Ueber den Mechanismus von homogenen Zerfallsreaktionen einfacher organischer Verbindungen in der Gasphase », *Z. Elektrochem.*, **44**, 428 (1938).
6. DANIELS (F.). — « Chemical Kinetics », *Cornell Univ. Press*, Ithaca, New-York (1938).
7. SCHUMACHER (H. J.). — « Chemische Gasreaktionen », *T. Steinkopff*, Dresden et Leipzig (1938).
8. PEASE (R. N.). — « Equilibrium and Kinetics of Gas Reactions », *Princeton Univ. Press*, Princeton (1942).
9. HINSHELWOOD (C. N.). — « The Kinetics of Chemical Change », *Oxford Univ. Press*, Oxford (1945).
10. STEACIE (E. W. R.). — « Atomic and Free Radical Reactions », *Reinhold Publ. Corp.*, New-York (1946).
- « Free Radical Mechanisms », *Reinhold Publ. Corp.*, New-York (1946).
11. WILLIAMS (G.) et SINGER (K.). — « Chemical Kinetics : homogeneous thermal gas reactions », *Ann. Rep. Progress Chem. for 1948*, **45**, 51 (1949).
- 11 bis. BAWN (C. E. H.). — « Chemical Kinetics », *Ann. Rep. Progress Chem. for 1950*, **47**, 21 (1951).
- 11 ter. BETTS (R. H.), COLLINSON (E.), DANTON (F. S.) et IVIN (K. J.). — « The Kinetics of homogeneous reactions », *Ann. Rep. Progress Chem. for 1952*, **49**, 34 (1953).
12. NICLAUSE (M.). — « Mécanisme des pyrolyses homogènes des substances organiques en phase gazeuse », *Ind. Chim. Belge*, **14**, 71 (1949).
13. LAIDLER (K. J.). — « Chemical Kinetics », *Mac Graw Hill Co*, New-York (1950).
- 13 bis. AKULOV (N. S.). — « Théorie des réactions en chaînes » (en russe), *Moscou* (1951).
14. FROST (A. A.) et PEARSON (R. G.). — « Kinetics and Mechanism », *John Wiley*, New-York (1953).
- 14 bis. WILHELM (R. H.). — « Rate Theory and homogeneous reactions », *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 894 (1953).
15. ROLLEFSON (G. K.) et BURTON (M.). — « Photochemistry and the Mechanisms of Chemical Reactions », *Prentice Hall, Inc.*, New-York (1939).
16. NOYES (W. A.) et LEIGHTON (P. A.). — « The Photochemistry of Gases », *Reinhold Publ. Corp.*, New-York (1941).
17. BOWEN (E. J.). — « Light Absorption and Photochemistry », *Quart. Rev.*, **4**, 236 (1950).
18. RICE (F. O.) et HERZFELD (K. F.). — « The Mechanism of some Chain Reactions », *J. Phys. Chem.*, **55**, 908 (1951).
19. Dans *Ann. Rev. Phys. Chem.* :
« Homogeneous Chemical Kinetics » par :
DANIELS (F.), **1**, 233 (1950) ; KILPATRICK (M.), **2**, 255 (1951) ; POWELL (R. E.), **3**, 309 (1952) ; TAUBE (H.), **4**, 267 (1953).
« Photochemistry » par :
NOYES (W. A. jr.) et NICHOLSON (A. J. C.), **1**, 291 (1950) ; BLACET (F. E.) et CALVERT (J. G.), **2**, 343 (1951) ; ROLLEFSON (G. K.), **3**, 199 (1952) ; STEACIE (E. W. R.) et LOSSING (F. P.), **4**, 323 (1953).
20. Cf. « Ann. Rev. Unit Processes » dans le n^o de septembre de chaque année (depuis 1948), de *Ind. Eng. Chem.* :
a) « Pyrolytic and catalytic Decomposition of Hydrocarbons » par HAENSEL (V.) et STERBA (M. J.).
b) « Pyrolysis of Coal and Shale » par PRIEN (C. H.).
21. SACHANEN (A. N.). — « Conversion of Petroleum », chap. I, New-York, *Reinhold Publ. Corp.*, 2^e éd. (1948).
22. HOUGEN (O. A.). — « Reaction Kinetics in Chemical Engineering », *American Institute of Chemical Engineers*, New-York (1951).
- JUNGERS (J. C.), BALACEANU (J. C.), COUSSEMAN (F.), GIRAUD (A.) et LIMIDO (G.). — « Cinétique chimique appliquée », *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **7**, 111, 151, 198, 311 (1952) ; **8**, 3, 152, 561 (1953) (à suivre).

Articles originaux.

23. RICE (F. O.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1959 (1931) ; **55**, 3035 (1933).
24. RICE (F. O.) et HERZFELD (K. F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 284 (1934).
25. GOLDFINGER (P.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.). — *Vol. Comm. V. Henri*, Liège (1948), p. 283.
26. BRIL (K.), GOLDFINGER (P.), LETORT (M.), MATTYS (H.) et NICLAUSE (M.). — *Bull. Soc. Chim. Belge*, **59**, 263 (1950).
27. ELSKENS (I.). — « Contribution à l'étude des réactions à appendice », *Thèse*, Bruxelles (septembre 1952).

- 27 bis. BATEMAN (L.) et MORRIS (A. L.). — *Trans. Far. Soc.*, **49**, 1026 (1953).
28. a) NICLAUSE (M.), COMBE (A.) et LETORT (M.). — *J. de Chimie phys.*, **49**, 605 (1952).
b) NICLAUSE (M.). — Thèse de Doctorat, Nancy (1953). *Publ. sci. et techn.* du Ministère de l'Air, n° 292 (1954).
29. NICLAUSE (M.). — *J. de Chimie phys.*, **49**, 157 (1952).
NICLAUSE (M.) et COMBE (A.). — *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **8**, 311 (1953).
30. PEARSON (T. G.) et PURCELL (R. H.). — *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1151.
31. PATAT (F.). — *Z. physik. Chem.*, B **32**, 274 (1936).
32. MITCHELL (J. W.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **159**, 32 (1937).
33. DANBY (C. J.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **179**, 169 (1941).
34. LEERMAKERS (J. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1537 (1934).
35. AKEROYD (E. I.) et NORRISH (R. G. W.). — *J. Chem. Soc.*, **1936**, 890.
36. BLACET (F. E.) et LOEFFLER (D. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 893 (1942).
37. GRAHAME (D. C.) et ROLLEFSON (G. K.). — *J. chem. Phys.*, **8**, 98 (1940).
38. ALLEN (A. O.) et SICKMAN (D. V.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2031 (1934).
39. FLETCHER (C. J. M.) et ROLLEFSON (G. K.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2135 (1936).
40. RICE (F. O.) et WALTERS (W. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1701 (1941).
41. FLETCHER (C. J. M.) et ROLLEFSON (G. K.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2129 (1936).
TRAVERS (M. W.) et SILCOCKS (C. G.). — *Nature*, **139**, 1018 (1937).
42. WANG (S. N.) et WINKLER (S. A.). — *Can. J. Res.*, B **21**, 97 (1943).
43. ROOF (J. G.) et DANIELS (F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2912 (1940).
ROOF (J. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 358 (1944).
44. ROLLEFSON (G. K.) et FAULL (R. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 625 (1937).
45. FROMHERZ (H.). — *Z. physik. Chem.*, B **25**, 301 (1934).
46. BRENSCHÉDE (W.) et SCHUMACHER (H. J.). — *Ber.*, B **70**, 452 (1937).
47. LETORT (M.). — *C. R. Paris*, **197**, 1042 (1933) ; **200**, 312 (1935).
— *J. de Chimie phys.*, **34**, 428 (1937).
48. PANETH (F.) et HOFEDITZ (W.). — *Ber.*, B **62**, 1335 (1929).
49. RICE (F. O.), JOHNSTON (W. R.) et EVERING (B. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3529 (1932).
50. LETORT (M.). — Thèse, Paris (1937).
— *J. de Chimie phys.*, **34**, 206, 265, 355 (1937).
51. BURTON (M.), RICCI (J. E.) et DAVIS (T. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 265 (1940).
52. PATAT (F.) et SACHSSE (H.). — *Z. phys. Chem.*, B **31**, 105 (1935).
SACHSSE (H.). — *Z. Elektrochem.*, **41**, 493 (1935).
PATAT (F.). — *Z. phys. Chem.*, B **32**, 294 (1936).
53. SMITH (J. R. E.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **180**, 237 (1942).
54. MORRIS (J. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 584 (1944).
55. STAVELEY (L. A. K.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *J. Chem. Soc.*, **1936**, 812.
56. VERHOEK (F. H.). — *Trans. Far. Soc.*, **31**, 1527 (1935).
57. RICE (F. O.) et POLLY (O. L.). — *J. chem. Phys.*, **6**, 273 (1938).
58. HINSHELWOOD (C. N.) et HUTCHINSON (W. K.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **111**, 380 (1926).
59. FLETCHER (C. J. M.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **146**, 41 (1933).
60. KASSEL (L. S.). — *J. Phys. Chem.*, **34**, 1166 (1930).
61. SMITH (J. R. E.). — *Trans. Far. Soc.*, **35**, 1328 (1939).
62. BARAK (M.) et STYLE (D. W. G.). — *Nature*, **135**, 307 (1935).
63. STEACIE (E. W. R.) et FOLKINS (H. O.). — *Can. J. Res.*, B **18**, 1 (1940).
64. STEACIE (E. W. R.) et FOLKINS (H. O.). — *Can. J. Res.*, B **17**, 105 (1939).
65. KLUTE (H.) et WALTERS (W. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 550 (1945).
66. GOL'DANSKII. — *Upsekh Khim.*, **15**, 63 (1946).
— *Chem. Abstr.*, **40**, 6955 (1946).
67. HINSHELWOOD (C. N.) et ASKEY (P. J.). — *Proc. Roy. Soc.*, A **116**, 163 (1927).
FLETCHER (C. J. M.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Trans. Far. Soc.*, **30**, 614 (1934).
68. RALEY (J. H.), RUST (F. F.) et VAUGHAN (W. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 88 (1948).
69. SZWARC (M.) et ROBERTS (J. S.). — *J. chem. Phys.*, **18**, 561 (1950).
MURAWSKI (J.), ROBERTS (J. S.) et SZWARC (M.). — *J. chem. Phys.*, **19**, 698 (1951).
70. LOSSING (F. P.) et TICKNER (A. W.). — *J. chem. Phys.*, **20**, 907 (1952).
71. BRINTON (R. K.) et VOLMAN (D. H.). — *J. chem. Phys.*, **20**, 25 (1952).
72. NICLAUSE (M.) et LETORT (M.). — *C. R. Paris*, **226**, 77 (1948).
— *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, **4**, 319 (1949).
73. NICLAUSE (M.), GOLDFINGER (P.) et LETORT (M.). — *C. R. Paris*, **229**, 437 (1949).
74. BOYER (A.), NICLAUSE (M.) et LETORT (M.). — *J. de Chimie phys.*, **49**, 345 (1952).
75. NICLAUSE (M.) et DUVAL (X.). — *J. de Chimie phys.*, **47**, 850 (1950).
- 75 bis. ALLEN (P. C.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **121**, 141 (1928).
76. BOYER (A.), NICLAUSE (M.) et LETORT (M.). — *C. R. Paris*, **231**, 475 (1950).
— *J. de Chimie phys.*, **49**, 337 (1952).
77. ZEMANY (P. D.) et BURTON (M.). — *J. Phys. and Colloid Chem.*, **55**, 949 (1951).
78. WALL (L. A.) et MOORE (W. J.). — *J. Phys. and Colloid Chem.*, **55**, 965 (1951).
79. BRINTON (R. K.) et VOLMAN (D. H.). — *J. chem. Phys.*, **20**, 1053 (1952).
VOLMAN (D. H.) et BRINTON (R. K.). — *J. chem. Phys.*, **20**, 1764 (1952).
80. BLACET (F. E.) et BRINTON (R. K.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4715 (1950).
81. ZEMANY (P. D.) et BURTON (M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 499 (1951).
82. DODD (R. E.) et WALDRON (J. D.). — *Nature*, **167**, 655 (1951).
83. DANBY (C. J.), BUCHANAN (A. S.) et HENDERSON (I. H. S.). — *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1426.

84. BUCHANAN (A. S.). — *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2317.
- 84 bis. KHAN (M. A.), NORRISH (R. G. W.) et PORTER (G.). — *Nature*, **171**, 513 (1953); *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **219**, 312 (1953).
85. MARCOTTE (F. B.) et NOYES (W. A. jr.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 783 (1952).
86. VOLMAN (D. H.) et GRAVEN (W. M.). — *J. chem. Phys.*, **20**, 919 (1952).
87. NICHOLSON (A. J. C.). — *J. chem. Phys.*, **20**, 1811 (1952).
88. BLACET (F. E.) et BLAEDEL (W. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3374 (1940).
89. BLACET (F. E.) et CALVERT (J. G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 666 (1951).
90. CALVERT (J. G.) et STEACIE (E. W. R.). — *J. chem. Phys.*, **19**, 181 (1951).
91. DODD (R. E.). — *J. chem. Phys.*, **18**, 234 (1950).
— *Trans. Far. Soc.*, **47**, 56 (1951).
92. SZWARC (M.). — « Estimation of Bond Dissociation Energies by Pyrolytic Methods », *Chem. Rev.*, **47**, 75 (1950).
93. PAGE (M.), PRITCHARD (H. O.) et TROTMAN-DICKENSON (A. F.). — *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3878.
94. RAMSPERGER (H. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 912 (1927).
RICE (O. K.) et SICKMAN (D. V.). — *J. chem. Phys.*, **4**, 242 (1936).
TAYLOR (H. A.) et JAHN (F. P.). — *J. chem. Phys.*, **7**, 470 (1939).
95. RICE (F. O.) et WALTERS (W. D.). — *J. chem. Phys.*, **7**, 1015 (1939).
WALTERS (W. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 880 (1940).
- 95 bis. SZWARC (M.) et TAYLOR (J. W.). — *Travail non publié, communication privée du Dr A. F. TROTMAN-DICKENSON*.
96. RICE (F. O.) et JOHNSTON (W. R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 214 (1934).
97. TROST (W.), DARWENT (B. de B.) et STEACIE (E. W. R.). — *J. chem. Phys.*, **16**, 353 (1948).
- 97 bis. BLACET (F. E.) et TAUROG (A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3024 (1939).
ANDERSON (J. H.). — *Thèse*, North Carolina (1947).
98. HINSHELWOOD (C. N.) et THOMPSON (H. W.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **113**, 221 (1926).
99. WINKLER (C. A.), FLETCHER (C. J. M.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **146**, 345 (1934).
100. PATAT (F.) et SACHSSE (H.). — *Naturwiss.*, **23**, 247 (1935).
101. BAIRSTOW (S.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A **142**, 77 (1933).
102. BOYER (A.) et NICLAUSE (M.). — *C. R. Paris*, **233**, 687 (1951).
— *J. de Chimie phys.*, **49**, 354 (1952).
103. RICE (O. K.) et SICKMAN (D. V.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1384 (1935).
104. MAY (L.), TAYLOR (H. A.) et BURTON (M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 249 (1941).
GARRISON (W. M.) et BURTON (M.). — *J. chem. Phys.*, **10**, 730 (1942).
105. DODD (R. E.). — *J. chem. Soc.*, **1952**, 878.
106. IVIN (K. J.), WIJNEN (M. H. J.) et STEACIE (E. W. R.). — *J. phys. Chem.*, **56**, 967 (1952).
107. RICE (F. O.) et RICE (K. K.). — « The Aliphatic Free Radicals », *The Johns Hopkins Press*, Baltimore (1935).
108. BYWATER (S.) et STEACIE (E. W. R.). — *J. chem. Phys.*, **19**, 326 (1951).
109. NICLAUSE (M.). — *A paraître prochainement*.
110. SWORSKI (T. F.) et BURTON (M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3194 (1951).
111. PORTER (G. B.) et BENSON (S. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2773 (1953).
112. BODENSTEIN (M.) et PLAUT (H.). — *Z. phys. Chem.*, **110**, 399 (1924).
113. KISTIAKOWSKY (G. B.) et ROBERTS (E. K.). — *J. chem. Phys.*, **21**, 1637 (1953).
114. INGOLD (K. U.), HENDERSON (I. H. S.) et LOSSING (F. P.). — *J. chem. Phys.*, **21**, 2239 (1953).
115. NOYES (W. A.) et DOREMAN (L. M.). — *J. chem. Phys.*, **16**, 788 (1948).
116. TROTMAN-DICKENSON (A. F.) et STEACIE (E. W. R.). — *J. chem. Phys.*, **18**, 1097 (1950).
117. PRITCHARD (G. O.), PRITCHARD (H. O.) et TROTMAN-DICKENSON (A. F.). — *J. chem. Phys.*, **21**, 748 (1953).
118. SZWARC (M.). — *Disc. Far. Soc.*, **14**, 125 (1953).
119. TROTMAN-DICKENSON (A. F.). — *J. chem. Phys.*, **21**, 211 (1953).
120. Cf. GLASSTONE (S.), LAIDLER (K. J.) et EYRING (H.). — « The Theory of Rate Processes », *Mc Graw-Hill Book Co*, New-York (1941).

DEUXIÈME THÈSE

Contribution à l'étude du mécanisme de la réaction lente
entre l'oxygène et une substance organique gazeuse.

L'exemple de l'acétaldéhyde.

(Publ. sci. et techn. n° 292 du Ministère de l'Air).

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 7 mai 1953

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. URION

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 9 mai 1953

*Pour le Recteur de l'Académie de Nancy,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,*

G. RICHARD

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON

DÉCEMBRE 1954 — DÉPOT LÉGAL 1^{er} TRIMESTRE 1955

N° D'ORDRE CHEZ L'IMPRIMEUR : 2385 — N° D'ORDRE CHEZ L'ÉDITEUR : 244

